

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
17. April 2003 (17.04.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 03/030845 A1

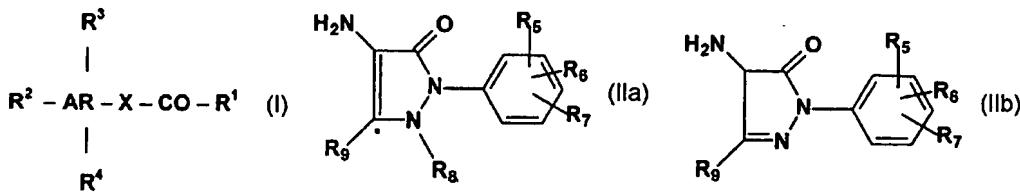
(51) Internationale Patentklassifikation ⁷ :	A61K 7/075	(72) Erfinder; und
(21) Internationales Aktenzeichen:	PCT/EP02/10730	(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): MÖLLER, Hinrich [DE/DE]; Haydnstr. 27, 40789 Monheim (DE). OBERKOBUSCH, Doris [DE/DE]; Auf'm Rott 81, 40591 Düsseldorf (DE).
(22) Internationales Anmelddatum:	25. September 2002 (25.09.2002)	(81) Bestimmungsstaaten (national): AU, BR, CA, CN, HU, JP, NO, PL, RU, US, VN.
(25) Einreichungssprache:	Deutsch	(84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR).
(26) Veröffentlichungssprache:	Deutsch	
(30) Angaben zur Priorität:		Veröffentlicht: — mit internationalem Recherchenbericht
101 48 847.5	4. Oktober 2001 (04.10.2001) DE	Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.
(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; Henkelstr. 67, 40589 Düsseldorf (DE).		



(54) Title: AGENT FOR THE COLORATION OF KERATIN-CONTAINING FIBERS

(54) Bezeichnung: MITTEL ZUM FÄRBEN VON KERATINHALTIGEN FASERN

WO 03/030845 A1



(57) Abstract: The invention relates to an agent for the coloration of keratin-containing fibers, especially human hair, containing aromatic or heteroaromatic aldehydes and/or ketones combined with 4-aminopyrazoline-5-ones, the use of said combination in agents for the coloration of keratin-containing fibers and a method for the coloration of keratin-containing fibers, especially human hair.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Mittel zum Färben von Keratinhaltigen Fasern, insbesondere menschlichen Haaren, das aromatische oder heteroaromatische Aldehyde und/oder Ketone in Kombination mit 4-Aminopyrazolin-5-onen enthält, die Verwendung dieser Kombination in Mitteln zum Färben von Keratinhaltigen Fasern sowie ein Verfahren zum Färben von Keratinhaltigen Fasern, insbesondere menschlichen Haaren.

"Mittel zum Färben von keratinhaltigen Fasern"

Die Erfindung betrifft ein Mittel zum Färben von keratinhaltigen Fasern, insbesondere menschlichen Haaren, das aromatische oder heteroaromatische Aldehyde und/oder Ketone in Kombination mit 4-Aminopyrazolin-5-onen enthält, die Verwendung dieser Kombination in Mitteln zum Färben von keratinhaltigen Fasern sowie ein Verfahren zum Färben von keratinhaltigen Fasern, insbesondere menschlichen Haaren.

Für das Färben von keratinhaltigen Fasern kommen im allgemeinen entweder direktziehende Farbstoffe oder Oxidationsfarbstoffe, die durch oxidative Kupplung einer oder mehrerer Entwicklerkomponenten untereinander oder mit einer oder mehreren Kupplerkomponenten entstehen, zur Anwendung. Kuppler- und Entwicklerkomponenten werden auch als Oxidationsfarbstoffvorprodukte bezeichnet.

Als Entwicklerkomponenten werden üblicherweise primäre aromatische Amine mit einer weiteren, in para- oder ortho-Position befindlichen freien oder substituierten Hydroxy- oder Aminogruppe, Diaminopyridinderivate, heterocyclische Hydrazone, 4-Aminopyrazolonderivate sowie 2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin und dessen Derivate eingesetzt.

Spezielle Vertreter sind beispielsweise p-Phenyldiamin, p-Toluylendiamin, 2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin, p-Aminophenol, N,N-Bis-(2'-hydroxyethyl)-p-phenyldiamin, 2-(2',5'-Diaminophenyl)-ethanol, 2-(2',5'-Diaminophenoxy)-ethanol, 1-Phenyl-3-carboxyamido-4-amino-pyrazol-5-on, 4-Amino-3-methylphenol, 2-Aminomethyl-4-aminophenol, 2-Hydroxymethyl-4-aminophenol, 2-Hydroxy-4,5,6-triaminopyrimidin, 2,4-Dihydroxy-5,6-diaminopyrimidin und 2,5,6-Triamino-4-hydroxypyrimidin.

Als Kupplerkomponenten werden in der Regel m-Phenyldiaminderivate, Naphthole, Resorcin und Resorcinderivate, Pyrazolone, m-Aminophenole und substituierte Pyridinderivate verwendet. Als Kupplersubstanzen eignen sich insbesondere α -Naphthol, 1,5-, 2,7- und 1,7-Dihydroxynaphthalin, 5-Amino-2-methylphenol, m-Aminophenol, Resorcin, Resorcinmonomethylether, p-Phenyldiamin, 2,4-Diaminophenoxyethanol, 2-Amino-4-(2'-hydroxyethylamino)-anisol (Lehmans Blau), 1-Phenyl-3-methyl-pyrazol-5-on, 2,4-Di-

chlor-3-aminophenol, 1,3-Bis-(2',4'-diaminophenoxy)-propan, 2-Chlorresorcin, 4-Chlorresorcin, 2-Chlor-6-methyl-3-aminophenol, 2-Methylresorcin, 5-Methylresorcin, 3-Amino-6-methoxy-2-methylamino-pyridin und 3,5-Diamino-2,6-dimethoxypyridin.

Bezüglich weiterer üblicher Farbstoffkomponenten wird ausdrücklich auf die Reihe "Dermatology", herausgeben von Ch. Culnan, H. Maibach, Verlag Marcel Dekker Inc., New York, Basel, 1986, Bd. 7, Ch. Zviak, The Science of Hair Care, Kap. 7, Seiten 248 - 250 (Direktziehende Farbstoffe), und Kap. 8, Seiten 264 - 267 (Oxidationsfarbstoffe), sowie das "Europäische Inventar der Kosmetikrohstoffe", 1996, herausgegeben von der Europäischen Kommission, erhältlich in Diskettenform vom Bundesverband der deutschen Industrie- und Handelsunternehmen für Arzneimittel, Reformwaren und Körperpflegemittel e.V., Mannheim, Bezug genommen.

Mit Oxidationsfarbstoffen lassen sich zwar intensive Färbungen mit guten Echtheitseigenschaften erzielen, die Entwicklung der Farbe geschieht jedoch i.a. unter dem Einfluss von Oxidationsmitteln wie z. B. H_2O_2 , was in einigen Fällen Schädigungen der Faser zur Folge haben kann. Des Weiteren können einige Oxidationsfarbstoffvorprodukte bzw. bestimmte Mischungen von Oxidationsfarbstoffvorprodukten bisweilen bei Personen mit empfindlicher Haut sensibilisierend wirken. Direktziehende Farbstoffe werden unter schonenderen Bedingungen appliziert, ihr Nachteil liegt jedoch darin, dass die Färbungen häufig nur über unzureichende Echtheitseigenschaften verfügen.

In der DE 196 19 112 A1 werden Mittel zur oxidativen Färbung von Keratinfasern auf der Basis einer Entwicklersubstanz-Kupplersubstanzkombination offenbart, worin als Entwicklersubstanzen 4-Amino-5-hydroxypyrazolderivaten eingesetzt werden.

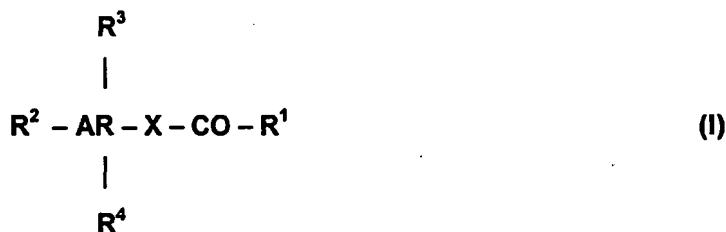
Aus der EP 0 974 337 ist ein weiteres Mittel zur oxidativen Färbung von Keratinfasern bekannt, das mindestens ein Oxidationsfarbstoffvorprodukt sowie ein 3-Amino-pyrazolin als Kupplersubstanz enthält.

Die Verwendung der unten näher beschriebenen Kombination aus aromatischen oder heteroaromatischen Aldehyden und/oder Ketonen und 4-Aminopyrazolin-5-onen zum Färben von keratinhaltigen Fasern ist bislang nicht bekannt.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, Färbemittel für Keratinfasern, insbesondere menschliche Haare, bereitzustellen, die hinsichtlich der Farbtiefe, der Grauabdeckung und den Echtheitseigenschaften qualitativ den üblichen Oxidationshaarfärbemitteln mindestens gleichwertig sind, ohne jedoch unbedingt auf Oxidationsmittel wie z. B. H₂O₂ angewiesen zu sein. Darüber hinaus dürfen die Färbemittel kein oder lediglich ein sehr geringes Sensibilisierungspotential aufweisen.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, dass eine Kombination aus aromatischen oder heteroaromatischen Aldehyden und/oder Ketonen mit der Formel I und den in der Formel IIa bzw. IIb dargestellten 4-Aminopyrazolin-5-onen sich auch in Abwesenheit von oxidierenden Agentien hervorragend zum Färben von keratinhaltigen Fasern eignet. Man erhält Ausfärbungen mit hervorragender Brillanz und Farbtiefe in vielfältigen Farbnuancen. Der Einsatz von oxidierenden Agentien soll dabei jedoch nicht prinzipiell ausgeschlossen werden.

Gegenstand der Erfindung ist ein Mittel zum Färben von keratinhaltigen Fasern, insbesondere menschlichen Haaren, enthaltend
mindestens ein aromatisches oder heteroaromatisches Aldehyd und/oder Keton mit der Formel I oder physiologisch verträgliche Salze davon,

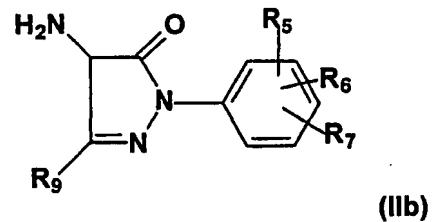
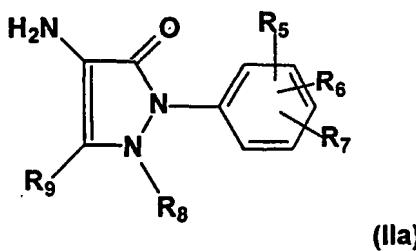


wobei

- AR steht für Benzol, Naphthalin, Pyridin, Pyrimidin, Pyrazin, Pyrazidin, Carbazol, Pyrrol, Pyrazol, Furan, Thiophen, 1,2,3-Triazin, 1,3,5-Triazin, Chinolin, Isochinolin, Indol, Indolin, Indolizin, Indan, Imidazol, 1,2,4-Triazol, 1,2,3-Triazol, Tetrazol, Benzimidazol, 1,3-Thiazol, Benzothiazol, Indazol, Benzoxazol, Chinoxalin, Chinazolin, Chinolizin, Cinnolin, Acridin, Julolidin, Acenaphthen, Fluoren, Biphenyl, Diphenylmethan, Benzophenon, Diphenylether, Azobenzol, Chromon, Cumarin, Diphenylamin, Stilben, wobei die N-Heteroaromatene auch quaterniert sein können,
- R¹ steht für ein Wasserstoffatom, eine C₁-C₄-Alkyl-, C₁-C₅-Acyl-, C₂-C₄-Alkenyl-, C₁-C₄-Perfluoralkyl-, eine ggf. substituierte Aryl- oder Heteroarylgruppe,

- R², R³ und R⁴ stehen unabhängig voneinander für ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine C₁-C₄-Alkyl-, C₁₋₄-Alkoxy-, C₁-C₄-Aminoalkyl-, C₁-C₄-Hydroxyalkylgruppe, eine C₁-C₄-Acylgruppe, eine Carboxy-, Carboxylato-, Sulfo-, Sulfato-, C₂-C₆-Alkenyl-, Aryl-, eine Aryl-C₁-C₄-alkylgruppe, eine Hydroxy-, Nitro-, Pyrrolidino-, Morpholino-, Piperidino-, Amino- bzw. Ammonio- oder 1-Imidazol(in)ogruppe, wobei die letzten drei Gruppen mit C₁₋₄-Alkyl-, C₁₋₄-Carboxyalkyl-, C₁₋₄-Hydroxyalkyl-, C₂₋₄-Alkenylgruppen, mit ggf. substituierten Benzylgruppen, mit Sulfo-(C₁₋₄)-alkyl- oder Heterozyklus-(C₁₋₄)-alkylgruppen substituiert sein können, durch C₁-C₄-Alkyl-, C₂-C₆-Alkenyl- oder C₁-C₄-Hydroxyalkoxygruppen substituiert sein können, wobei auch zwei der Reste aus R², R³, R⁴ und -X-CO-R¹ einen ankondensierten gegebenenfalls substituierten 5-, 6- oder 7-Ring, der ebenfalls einen ankondensierten aromatischen Ring tragen kann, bilden können, wobei das System AR in Abhängigkeit von der Größe des Ringes weitere Substituenten tragen kann, die unabhängig voneinander für die gleichen Gruppen stehen können wie R², R³ und R⁴,
- X steht für eine direkte Bindung, eine Carbonyl-, eine Carboxy-(C₁-C₄)-alkylen-, eine gegebenenfalls substituierte C₂-C₆-Alkenylen-, C₄-C₆-Alkadienylen-, Furylen-, Thienylen-, Arylen-, Vinylenarylen-, Vinylenfurylen-, Vinylenthienylengruppe, wobei X zusammen mit der CO-R¹-Gruppe auch einen gegebenenfalls substituierten 5-, 6- oder 7-Ring bilden kann,

sowie mindestens ein 4-Aminopyrazolin-5-on mit der Formel (IIa) oder (IIb) oder deren physiologisch verträgliche Salze,



in denen

- R⁵, R⁶ und R⁷ stehen unabhängig voneinander für ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine C₁₋₄-Alkyl-, C₁₋₄-Alkoxy- oder C₁₋₄-Hydroxyalkoxygruppe, eine Hydroxy-, Carboxy-, Carboxylato-, C₁₋₄-Alkoxycarbonyl-, gegebenenfalls substituierte Carbamoyl-, Sulfo-, Sulfato-, Sulfamoylgruppe oder Aminogruppe, die durch C₁₋₄-Alkyl- oder Hydroxyalkylgruppen substituiert sein kann,

- R⁸ und R⁹ stehen unabhängig voneinander für ein Wasserstoffatom, eine Hydroxy-, Amino-, C₁₋₄-Alkyl-, C₁₋₄-Alkoxy-, Carbamoyl-, Carboxyl-, C₁₋₄-Alkoxy carbonyl-, Aryl-, Aryl-C₁₋₄-alkyl- oder Heteroarylgruppe.

Die N-Heteroaromaten und Aminogruppen können quaterniert sein, z.B. durch durch C₁-C₄-Alkyl-, Aralkyl-, C₁-C₄-Sulfoalkyl-, C₁-C₄-Carboxyalkyl-, C₁-C₄-Hydroxyalkyl-, C₂-C₆-Alkenylgruppen, die ggf. substituiert sein können, oder eine Oxidogruppe. Als Gegenionen der quaternierten heteroaromatischen Carbonylverbindungen können Halogenide, wie Chlorid, Bromid oder Iodid, Benzolsulfonat, p-Toluolsulfonat, C₁-C₄-Alkansulfonat, wie Methansulfonat oder Ethansulfonat, Trifluormethansulfonat, Perchlorat, Sulfat, Hydrogensulfat, Tetrafluoroborat, Phosphat, Hexafluorophosphat oder Tetrachlorozinkat genannt werden.

Beispiele für die als Substituenten im Rahmen dieser Anmeldung genannten C₁-C₄-Alkylreste sind die Gruppen Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sec-Butyl und tert-Butyl. Ethyl und Methyl sind bevorzugte Alkylreste. Beispiele für bevorzugte C₂-C₄-Alkenylreste sind Vinyl und Allyl. Erfindungsgemäß bevorzugte C₁-C₄-Alkoxyreste sind beispielsweise eine Methoxy- oder eine Ethoxygruppe. Weiterhin können als bevorzugte Beispiele für eine C₁-C₄-Hydroxyalkylgruppe eine Hydroxymethyl-, eine 2-Hydroxyethyl-, eine 2-Hydroxypropyl-, eine 3-Hydroxypropyl-, eine 4-Hydroxybutylgruppe, eine 1,2-Dihydroxyethylgruppe und die 2,3-Dihydroxypropylgruppe genannt werden. Eine 2-Hydroxyethylgruppe und eine 2,3-Dihydroxypropylgruppe sind besonders bevorzugt. Ein bevorzugter C₁-C₄-Perfluoralkylrest ist die Trifluormethylgruppe. Die Methoxycarbonyl-, Ethoxycarbonyl-, n-Propoxycarbonyl-, Isopropoxycarbonyl-, n-Butoxycarbonyl-, sec-Butoxycarbonyl- und tert-Butoxycarbonylgruppe sind Beispiele für C₁-C₄-Alkoxy carbonylgruppen; die Methoxycarbonyl- und die Ethoxycarbonylgruppe sind dabei besonders bevorzugt. Eine bevorzugte Hydroxy-C₁-C₄-Alkoxygruppe ist die 2-Hydroxyethoxygruppe. Bevorzugte Arylgruppen sind Phenyl, Naphthyl und Biphenyl. Beispiele für eine Heteroarylgruppe sind Pyrrolidyl, 2-Furyl, 2-Thienyl, 4-Pyridyl, 3-Pyridyl, 2-Pyridyl, Triazolyl und 1-Imidazolyl. Beispiele für eine Heterozyklus-C₁₋₄-alkylgruppe sind Pyrrolidino-(C₁₋₄)-alkyl, Piperidino-(C₁₋₄)-alkyl, Morpholino-(C₁₋₄)-alkyl, 2-Furyl-(C₁₋₄)-alkyl, 2-Thienyl-(C₁₋₄)-alkyl, 4-Pyridyl-(C₁₋₄)-alkyl, 3-Pyridyl-(C₁₋₄)-alkyl, 2-Pyridyl-(C₁₋₄)-alkyl, Triazolyl-(C₁₋₄)-alkyl und 1-Imidazolyl-(C₁₋₄)-alkyl. Beispiele für Halogenatome sind F-, Cl-, oder Br-Atome, wobei Cl-Atome ganz besonders bevorzugt sind. Bevorzugte C₁-C₄-Aminoalkylgruppen sind die Aminomethyl-, die Aminoethyl und

die Aminopropylgruppe. Bevorzugte C₁-C₄-Acylgruppen sind Formyl, Acetyl, Propionyl und Butyryl. Eine bevorzugte C₁₋₄-Carboxyalkylgruppe ist die 3-Carboxypropylgruppe. Beispiele für eine Aryl-C₁-C₄-alkylgruppe sind Benzyl und 2-Phenylethyl. Besonders bevorzugte C₂-C₆-Alkenylengruppen sind Vinylen und Propylen. Eine besonders bevorzugte C₄-C₆-Alkadienylengruppe ist die 1,3-Butadien-1,4-diylylgruppe. Die Gruppen 1-Carboxypropylen und 1-Carboxyethylen sind bevorzugte Carboxy-(C₁-C₄)-alkylengruppen. Unter funktionellen Carbonylderivaten werden Kondensationsprodukte aus Carbonylverbindungen und Verbindungen mit einer NH₂-Funktionalität verstanden. Beispiele für funktionelle Carbonylderivate sind Oxime und Imine. Die weiteren verwendeten Begriffe leiten sich erfindungsgemäß von den hier gegebenen Definitionen ab.

Die Verbindungen mit den Formeln I, IIa und IIb sind zum großen Teil literaturbekannt, im Handel erhältlich oder nach bekannten Syntheseverfahren herstellbar. Sie können auch in Form ihrer Hydrate vorliegen.

Unter keratinhaltigen Fasern sind Wolle, Pelze, Federn und insbesondere menschliche Haare zu verstehen. Die erfindungsgemäßen Färbemittel können prinzipiell aber auch zum Färben anderer Naturfasern, wie z. B. Baumwolle, Jute, Sisal, Leinen oder Seide, modifizierter Naturfasern, wie z. B. Regeneratcellulose, Nitro-, Alkyl- oder Hydroxyalkyl- oder Acetylcellulose und synthetischer Fasern, wie z. B. Polyamid-, Polyacrylnitril-, Polyurethan- und Polyesterfasern verwendet werden.

Vorzugsweise sind die Verbindungen mit der Formel I ausgewählt aus Acetophenon, Propiophenon, 2-Hydroxyacetophenon, 3-Hydroxyacetophenon, 4-Hydroxyacetophenon, 2-Hydroxypropiophenon, 3-Hydroxypropiophenon, 4-Hydroxypropiophenon, 2-Hydroxybutyrophenon, 3-Hydroxybutyrophenon, 4-Hydroxybutyrophenon, 2,4-Dihydroxyacetophenon, 2,5-Dihydroxyacetophenon, 2,6-Dihydroxyacetophenon, 2,3,4-Trihydroxyacetophenon, 3,4,5-Trihydroxyacetophenon, 2,4,6-Trihydroxyacetophenon, 2,4,6-Trimethoxyacetophenon, 3,4,5-Trimethoxyacetophenon, 3,4,5-Trimethoxyacetophenon-diethylketal, 4-Hydroxy-3-methoxy-acetophenon, 3,5-Dimethoxy-4-hydroxyacetophenon, 4-Aminoacetophenon, 4-Dimethylaminoacetophenon, 4-Morpholinoacetophenon, 4-Piperidinoacetophenon, 4-Imidazolinoacetophenon, 2-Hydroxy-5-brom-acetophenon, 4-Hydroxy-3-nitroacetophenon, Acetophenon-2-carbonsäure, Acetophenon-4-carbonsäure, Benzophenon, 4-Hydroxybenzophenon, 2-

Aminobenzophenon, 4,4'-Dihydroxybenzophenon, 2,4-Dihydroxy-benzophenon, 2,4,4'-Trihydroxybenzophenon, 2,3,4-Trihydroxybenzophenon, 2-Hydroxy-1-acetonaphthon, 1-Hydroxy-2-acetonaphthon, Chromon, Chromon-2-carbonsäure, Flavon, 3-Hydroxyflavon, 3,5,7-Trihydroxyflavon, 4',5,7-Trihydroxyflavon, 5,6,7-Trihydroxyflavon, Quercetin, 1-Indanon, 9-Fluorenon, 3-Hydroxyfluorenon, Anthron, 1,8-Dihydroxyanthron, Salicylaldehyd, Vanillin, Coniferylaldehyd, 2,4-Dihydroxybenzaldehyd, 4-Dimethylamino-benzaldehyd, 4-Diethylaminobenzaldehyd, 4-Dimethylamino-2-hydroxybenzaldehyd, 4-Pyrrolidinobenzaldehyd, 4-Morpholinobenzaldehyd, 4-Piperidinobenzaldehyd, 4-Dimethylaminoacetophenon, 4-Hydroxynaphthaldehyd, 4-Dimethylaminonaphthaldehyd, 4-Dimethylaminobenzylidenaceton, 4-Dimethylaminozimtaldehyd, 2-Dimethylaminobenzaldehyd, 2-Chlor-4-dimethylaminobenzaldehyd, 4-Dimethylamino-2-methylbenzaldehyd, 4-Diethylamino-zimtaldehyd, 4-Dibutylamino-benzaldehyd, 4-Diphenylamino-benzaldehyd, 2,3,6,7-Tetrahydro-1H,5H-benzo[ij]chinolizin-9-carboxaldehyd, 4-Dimethylamino-2-methoxybenzaldehyd, 2,3,6,7-Tetrahydro-8-hydroxy-1H,5H-benzo[ij]chinolizin-9-carboxaldehyd, 4-(1-Imidazolyl)-benzaldehyd, 2-Morpholinobenzaldehyd, Indol-3-carboxaldehyd, 1-Methylindol-3-carboxaldehyd, N-Ethylcarbazol-3-aldehyd, 2-Formylmethylen-1,3,3-trimethylindolin (Fischers Aldehyd oder Tribasen Aldehyd),
2-Indolaldehyd, 3-Indolaldehyd, 1-Methylindol-3-aldehyd, 2-Methylindol-3-aldehyd, 1-Acetylindol-3-aldehyd, 3-Acetylindol, 1-Methyl-3-acetylindol, 2-(1',3',3'-Trimethyl-2-indolnylidene)-acetaldehyd, 1-Methylpyrrol-2-aldehyd, 1-Methyl-2-acetylpyrrol, 4-Pyridinaldehyd, 2-Pyridinaldehyd, 3-Pyridinaldehyd, 4-Acetylpyridin, 2-Acetylpyridin, 3-Acetylpyridin, Pyridoxal, Chinolin-3-aldehyd, Chinolin-4-aldehyd, Antipyrin-4-aldehyd, Furfural, 5-Nitrofurfural, 2-Thenoyl-trifluor-aceton, Chromon-3-aldehyd, 3-(5'-Nitro-2'-furyl)-acrolein, 3-(2'-Furyl)-acrolein und Imidazol-2-aldehyd,
1,3-Diacetylbenzol, 1,4-Diacetylbenzol, 1,3,5-Triacetylbenzol, 2-Benzoyl-acetophenon, 2-(4'-Methoxybenzoyl)-acetophenon, 2-(2'-Furoyl)-acetophenon, 2-(2'-Pyridoyl)-acetophenon und 2-(3'-Pyridoyl)-acetophenon,
Benzylidenaceton, 4-Hydroxybenzylidenaceton, 2-Hydroxybenzylidenaceton, 4-Methoxybenzylidenaceton, 4-Hydroxy-3-methoxybenzylidenaceton, 4-Dimethylaminobenzylidenaceton, 3,4-Methylendioxybenzylidenaceton, 4-Pyrrolidinobenzylidenaceton, 4-Piperidinobenzylidenaceton, 4-Morpholinobenzylidenaceton, 4-Diethylaminobenzylidenaceton, 3-Benzyliden-2,4-pentandion, 3-(4'-Hydroxybenzyliden)-2,4-pentandion, 3-(4'-Dimethylaminobenzyliden)-2,4-pentandion, Benzylidencyclohexanon, 2-(4'-Hydroxybenzyliden)-cyclohexanon, 2-(4'-

Dimethylaminobenzyliden)-cyclohexanon, 2-Benzyliden-1,3-cyclohexandion, 2-(4'-Hydroxybenzyliden)-1,3-cyclohexandion, 3-(4'-Dimethylaminobenzyliden)-1,3-cyclohexandion, 2-Benzyliden-5,5-dimethyl-1,3-cyclohexandion, 2-(4'-Hydroxybenzyliden)-5,5-dimethyl-1,3-cyclohexandion, 2-(4'-Hydroxy-3-methoxybenzyliden)-5,5-dimethyl-1,3-cyclohexandion, 2-Benzylidencyclopentanon, 2'-(4-Hydroxybenzyliden)-cyclopentanon, 2-(4'-Dimethylaminobenzyliden)-cyclopentanon, 4-Dimethylaminophenylpenta-2,4-dienal, 4-Diethylaminophenylpenta-2,4-dienal, 4-Methoxyphenylpenta-2,4-dienal, 3,4-Dimethoxyphenylpenta-2,4-dienal, 2,4-Dimethoxyphenylpenta-2,4-dienal, 4-Piperidinophenylpenta-2,4-dienal, 4-Morpholinophenylpenta-2,4-dienal, 4-Pyrrolidinophenylpenta-2,4-dienal, 4-Dimethylaminophenylhexa-2,4-dien-2-on, 4-Diethylaminophenylhexa-2,4-dien-2-on, 4-Methoxyphenylhexa-2,4-dien-2-on, 3,4-Dimethoxyphenylhexa-2,4-dien-2-on, 2,4-Dimethoxyphenylhexa-2,4-dien-2-on, 4-Piperidinophenylhexa-2,4-dien-2-on, 4-Morpholinophenylhexa-2,4-dien-2-on, 4-Pyrrolidinophenylhexa-2,4-dien-2-on, 4-Dimethylamino-1-naphthylpenta-2,4-dienal, 2-Nitrobenzaldehyd, 3-Nitrobenzaldehyd, 4-Nitrobenzaldehyd, 4-Methyl-3-nitrobenzaldehyd, 3-Hydroxy-4-nitrobenzaldehyd, 4-Hydroxy-3-nitrobenzaldehyd, 5-Hydroxy-2-nitrobenzaldehyd, 2-Hydroxy-5-nitrobenzaldehyd, 2-Hydroxy-3-nitrobenzaldehyd, 2-Fluor-3-nitrobenzaldehyd, 3-Methoxy-2-nitrobenzaldehyd, 4-Chlor-3-nitrobenzaldehyd, 2-Chlor-6-nitrobenzaldehyd, 5-Chlor-2-nitrobenzaldehyd, 4-Chlor-2-nitrobenzaldehyd, 2,4-Benzaldehyd, 2,6-Dinitrobenzaldehyd, 2-Hydroxy-3-methoxy-5-nitrobenzaldehyd, 4,5-Dimethoxy-2-nitrobenzaldehyd, 6-Nitropiperonal, 2-Nitropiperonal, 5-Nitrovanillin, 2,5-Dinitrosalicylaldehyd, 5-Brom-3-nitrosalicylaldehyd, 3-Nitro-4-formylbenzolsulfonsäure, 4-Nitro-1-naphthaldehyd, 2-Nitrozimtaldehyd, 3-Nitrozimtaldehyd, 4-Nitrozimtaldehyd, 9-Methyl-3-carbazolaldehyd, 9-Ethyl-3-carbazolaldehyd, 3-Acetylcarbazol, 3,6-Diacetyl-9-ethylcarbazol, 3-Acetyl-9-methylcarbazol, 1,4-Dimethyl-3-carbazolaldehyd, 1,4,9-Trimethyl-3-carbazolaldehyd, 4-Trimethylammoniobenzaldehyd-, 4-Benzylidemethylammoniobenzaldehyd-, 4-Trimethylammoniozimtaldehyd-, 4-Trimethylammonionaphthaldehyd-, 2-Methoxy-4-trimethylammoniobenzaldehyd-, 4-Acetylphenyl-trimethylammonium-, 4-(N,N-Diethylmethylammonio)-benzaldehyd-, 4-Benzoylphenyl-trimethylammonium-, N-(4-Benzoyl-phenyl)-N,N-diethylmethylammonium-, N-(4'-Formyl-phenyl-N-methylpyrrolidinium-, N-(4'-Formylphenyl-N-methylpiperidinium-, N-(4'-Formylphenyl-N-methylmorpholinium-, N-(4'-Acetylphenyl-N-methylmorpholinium-, N-(4'-Benzoylphenyl-N-methylmorpholinium-,

3-Formyl-N-ethyl-N-methylcarbazolium-, 1-(4'-Acetylphenyl)-3-methylimi-dazolium-, 1-(4'-Acetylphenyl)-3-methyl-2-imidazolinium-, 1-(4'-Benzoylylphenyl)-3-methylimidazolium-, 5-Acetyl-1,3-diethyl-2-methylbenzimidazolium-, 5-Trimethylammonio-1-indanon-halogenid, -benzolsulfonat, -p-toluolsulfonat, -C₁-C₄-Alkansulfonat, -C₁-C₄-alkylsulfat, -trifluormethansulfonat, -perchlorat, -sulfat, -hydrogensulfat, -tetrafluoroborat, -phosphat, -hexafluorophosphat oder -tetrachlorozinkat,

4-Formyl-1-methylpyridinium-, 2-Formyl-1-methylpyridinium-, 4-Formyl-1-ethylpyridinium-, 2-Formyl-1-ethylpyridinium-, 4-Formyl-1-benzylpyridinium-, 2-Formyl-1-benzylpyridinium-, 4-Formyl-1,2-dimethylpyridinium-, 4-Formyl-1,3-dimethylpyridinium-, 4-Formyl-1-methylchinolinium-, 2-Formyl-1-methylchinolinium-, 4-Acetyl-1-methylpyridinium-, 2-Acetyl-1-methylpyridinium-, 4-Acetyl-1-methylchinolinium-, 5-Formyl-1-methylchinolinium-, 6-Formyl-1-methylchinolinium-, 7-Formyl-1-methylchinolinium-, 8-Formyl-1-methylchinolinium, 5-Formyl-1-ethylchinolinium-, 6-Formyl-1-ethylchinolinium-, 7-Formyl-1-ethylchinolinium-, 8-Formyl-1-ethylchinolinium, 5-Formyl-1-benzylchinolinium-, 6-Formyl-1-benzylchinolinium-, 7-Formyl-1-benzylchinolinium-, 8-Formyl-1-benzylchinolinium, 5-Formyl-1-allylchinolinium-, 6-Formyl-1-allylchinolinium-, 7-Formyl-1-allylchinolinium- und 8-Formyl-1-allylchinolinium-, 5-Acetyl-1-methylchinolinium-, 6-Acetyl-1-methylchinolinium-, 7-Acetyl-1-methylchinolinium-, 8-Acetyl-1-methylchinolinium, 5-Acetyl-1-ethylchinolinium-, 6-Acetyl-1-ethylchinolinium-, 7-Acetyl-1-ethylchinolinium-, 8-Acetyl-1-ethylchinolinium, 5-Acetyl-1-benzylchinolinium-, 6-Acetyl-1-benzylchinolinium-, 7-Acetyl-1-benzylchinolinium-, 8-Acetyl-1-benzylchinolinium, 5-Acetyl-1-allylchinolinium-, 6-Acetyl-1-allylchinolinium-, 7-Acetyl-1-allylchinolinium- und 8-Acetyl-1-allylchinolinium, 9-Formyl-10-methylacridinium-, 4-(2'-Formylviny)-1-methylpyridinium-, 1,3-Dimethyl-2-(4'-formylphenyl)-benzimidazolium-, 1,3-Dimethyl-2-(4'-formylphenyl)-imidazolinium-, 2-(4'-Formylphenyl)-3-methylbenzothiazolium-, 2-(4'-Acetylphenyl)-3-methylbenzothiazolium-, 2-(4'-Formylphenyl)-3-methylbenzoxazolium-, 2-(5'-Formyl-2'-furyl)-3-methylbenzothiazolium-, 2-(5'-Formyl-2'-thienyl)-3-methylbenzothiazolium-, 2-(3'-Formylphenyl)-3-methylbenzothiazolium-, 2-(4'-Formyl-1-naphthyl)-3-methylbenzothiazolium-, 5-Chlor-2-(4'-formylphenyl)-3-methylbenzothiazolium-, 2-(4'-Formylphenyl)-3,5-dimethylbenzothiazolium-, 1-Methyl-2-[2-(4'-formylphenyl)-ethenyl]-pyridinium-, 1-Methyl-4-[2-(4'-acetylphenyl)-ethenyl]-pyridinium-, 1-Benzyl-4-[2-(4'-formylphenyl)-ethenyl]-pyridinium-, 1-Methyl-4-[2-(4'-formylphenyl)-ethenyl]-pyridinium-, 1-Methyl-2-[2-(4-formylphenyl)-ethenyl]-pyridinium-, 1-Methyl-4-[2-(4'-formylphenyl)-ethenyl]-pyridinium-

ethenyl]-chinolinium, 1-Methyl-2-[2-(4'-formylphenyl)-ethenyl]-chinolinium-, 1-Methyl-2-[2-(5'-formyl-2'-furyl)-ethenyl]-chinolinium-, 1-Methyl-2-[2-(5'-formyl-2'-thienyl)-ethenyl]-chinolinium-, 1-Methyl-2-[2-(4-formylphenyl)-ethenyl]-benzothiazolinium-, 1,3-Dimethyl-2-[2-(4'-formylphenyl)-ethenyl]-benzimidazolinium-, 1,3-Dimethyl-2-[2-(4'-formylphenyl)-ethenyl]-imidazolinium-, 1-Methyl-5-oxo-indeno[1,2-b]pyridinium(-4-methyl-4-azonio-9-fluorenon-), 1-Ethyl-5-oxo-indeno[1,2-b]pyridinium(-4-Ethyl-4-azonio-9-fluorenon-), 1-Benzyl-5-oxo-indeno[1,2-b]pyridinium(-4-benzyl-4-azonio-9-fluorenon-), 2-Methyl-5-oxo-indeno[1,2-c]pyridinium-, 2-Methyl-9-oxo-indeno[2,1-c]pyridinium-, 1-Methyl-9-oxo-indeno[2,1-b]pyridinium-benzolsulfonat, -p-toluolsulfonat, -methansulfonat, -perchlorat, -sulfat, -chlorid, -bromid, -iodid, -tetrachlorozinkat, -methylsulfat-, trifluormethansulfonat, -tetrafluoroborat,
Isatin, 1-Methyl-isatin, 1-Allyl-isatin, 1-Hydroxymethyl-isatin, 5-Chlor-isatin, 5-Methoxy-isatin, 5-Nitroisatin, 6-Nitro-isatin, 5-Sulfo-isatin, 5-Carboxy-isatin, Chinisatin, 1-Methyl-chinisatin,
Acenaphthenchinon, Benzil, 2,2'-Furil, 2,2'-Pyridil, 4,4'-Pyridil, Salicil, Anisil,
sowie beliebigen Gemischen der voranstehenden.

Vorzugsweise sind die Verbindungen mit der Formel IIa bzw. IIb ausgewählt aus 4-Amino-2,3-dimethyl-1-phenyl-3-pyrazolin-5-on (4-Aminoantipyrin), 4-Amino-2,3-dimethyl-1-(4'-chlorphenyl)-3-pyrazolin-5-on, 4-Amino-2,3-dimethyl-1-(2'-chlorphenyl)-3-pyrazolin-5-on, 4-Amino-2,3-dimethyl-1-(4'-fluorphenyl)-3-pyrazolin-5-on, 4-Amino-2,3-dimethyl-1-(4'-methoxyphenyl)-3-pyrazolin-5-on, 4-Amino-2,3-dimethyl-1-(p-tolyl)-3-pyrazolin-5-on, 4-Amino-2-ethyl-3-methyl-1-phenyl-3-pyrazolin-5-on, 4-Amino-2,3-dimethyl-1-(2',4'-dichlorphenyl)-3-pyrazolin-5-on, 4-Amino-1,2-diphenyl-3-hydroxy-3-pyrazolin-5-on, 4-Amino-1,2-bis-(4'-chlorphenyl)-3-hydroxy-3-pyrazolin-5-on, 4-Amino-3-methyl-1-phenyl-2-pyrazolin-5-on, 4-Amino-3-methyl-1-(4'-sulfophenyl)-2-pyrazolin-5-on, 4-Amino-3-methyl-1-(4'-methoxyphenyl)-2-pyrazolin-5-on, 4-Amino-3-methyl-1-(4'-chlorphenyl)-2-pyrazolin-5-on, 4-Amino-3-methyl-1-(3'-chlorphenyl)-2-pyrazolin-5-on, 4-Amino-3-carbamoyl-1-phenyl-2-pyrazolin-5-on, 4-Amino-3-carboxy-1-phenyl-2-pyrazolin-5-on, 4-Amino-3-ethoxycarbonyl-1-phenyl-2-pyrazolin-5-on, 4-Amino-1-phenyl-2-pyrazolin-5-on, 4-Amino-1-(4'-chlorphenyl)-2-pyrazolin-5-on, 4-Amino-1-(4'-fluorphenyl)-2-pyrazolin-5-on, 4-Amino-1-(4'-chlorphenyl)-2-pyrazolin-5-on, 4-Amino-1-(4'-methoxyphenyl)-2-pyrazolin-5-on, 4-Amino-1-(4'-carboxyphenyl)-2-pyrazolin-5-on sowie ihre hautverträglichen Säureadditionsprodukte.

Die voranstehend genannten Verbindungen mit der Formel I, IIa oder IIb werden vorzugsweise in den erfindungsgemäßen Mitteln jeweils in einer Menge von 0,03 bis 65 mmol, insbesondere von 1 bis 40 mmol, bezogen auf 100 g des gesamten Färbemittels, verwendet. Sie können als direktziehende Färbemittel oder in Gegenwart von üblichen Oxidationsfarbstoffvorprodukten eingesetzt werden.

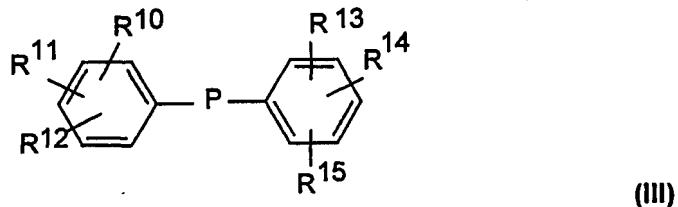
In allen Färbemitteln können auch mehrere verschiedene Verbindungen mit der Formel I und der Formel IIa bzw. IIb gemeinsam zum Einsatz kommen.

Unter die voranstehend beschriebene Ausführungsform fällt auch die Verwendung von solchen Substanzen, die Reaktionsprodukte von aromatischen oder heteroaromatischen Aldehyden und/oder Ketonen gemäß Formel I und 4-Aminopyrazolin-5-onen mit der Formel IIa bzw. IIb als direktziehende Färbemittel. Derartige Reaktionsprodukte können z. B. durch kurzes Erwärmen der beiden Komponenten in stöchiometrischen Mengen in wässrigem neutralen bis schwach alkalischen Milieu erhalten werden, wobei sie entweder als Feststoff aus der Lösung ausfallen oder durch Eindampfen der Lösung daraus isoliert werden. Die Reaktionsprodukte können auch in Kombination mit anderen Farbstoffen oder Farbstoffvorprodukten eingesetzt werden.

Färbemittel, die als färbende Komponente die erfindungsgemäße Kombination enthalten, werden bevorzugt für Färbungen im Nuancenbereich von gelb über gelbbraun, orange, braunorange, rot bis hin zu rotbraun eingesetzt. Färbungen mit noch erhöhter Brillanz und verbesserten Echtheitseigenschaften (Lichtechtheit, Waschechtheit, Reibechtheit) können erzielt werden, wenn die erfindungsgemäß eingesetzte Kombination aus den Verbindungen mit den Formel I, IIa und/oder IIb gemeinsam mit mindestens einer weiteren Komponente (im folgenden Komponente B genannt), ausgewählt aus Verbindungen mit primärer oder sekundärer Aminogruppe oder Hydroxygruppe, ausgewählt aus primären oder sekundären aromatischen Aminen, stickstoffhaltigen heterocyclischen Verbindungen und aromatischen Hydroxyverbindungen, Aminosäuren, aus 2 bis 9 Aminosäuren aufgebauten Oligopeptiden und deren physiologisch verträglichen Salzen, sowie CH-aciden Verbindungen und quartären Ammoniumverbindungen verwendet werden. Dies sind einerseits Verbindungen, die für sich alleine keratinhaltige Fasern nur schwach färben und erst gemeinsam mit den Verbindungen der Formel I brillante Färbungen ergeben. Andererseits sind darunter aber auch Verbindungen, die bereits als Oxidationsfarbstoffvorprodukte eingesetzt werden.

Geeignete Verbindungen mit primärer oder sekundärer Aminogruppe als Komponente B sind z. B. primäre aromatische Amine wie N,N-Dimethyl-, N,N-Diethyl-, N-(2'-Hydroxyethyl)-N-ethyl-, N,N-Bis-(2'-hydroxyethyl)-, N-(2'-Methoxyethyl)-, 2,3-, 2,4-, 2,5-Dichlor-p-phenylendiamin, 2-Chlor-p-phenylendiamin, 2,5-Dihydroxy-4-morpholinoanilin-dihydrobromid, 2-, 3-, 4-Aminophenol, 2-Aminomethyl-4-aminophenol, 2-Hydroxymethyl-4-aminophenol, o-, p-Phenylendiamin, o-Toluylendiamin, 2,5-Diaminotoluol, -phenol, -phenethol, 4-Amino-3-methylphenol, 2-(2',5'-Diaminophenyl)-ethanol, 2,4-Diaminophenoxyethanol, 2-(2',5'-Diaminophenoxy)-ethanol, 4-Methylamino-, 3-Amino-4-(2'-hydroxyethoxy)-, 3,4-Methylendiamino-, 3,4-Methylendioxyanilin, 3-Amino-2,4-dichlor-, 4-Methylamino-, 2-Methyl-5-amino-, 3-Methyl-4-amino-, 2-Methyl-5-(2'-hydroxyethylamino)-, 6-Methyl-3-amino-2-chlor-, 2-Methyl-5-amino-4-chlor-, 3,4-Methylendioxy-, 5-(2'-Hydroxyethylamino)-4-methoxy-2-methyl-, 4-Amino-2-hydroxymethylphenol, 1,3-Diamino-2,4-dimethoxybenzol, 2-, 3-, 4-Aminobenzoësäure, -phenylessigsäure, 2,3-, 2,4-, 2,5-, 3,4-, 3,5-Diaminobenzoësäure, 4-, 5-Aminosalicylsäure, 3-Amino-4-hydroxy-, 4-Amino-3-hydroxy-benzoësäure, 2-, 3-, 4-Aminobenzolsulfonsäure, 3-Amino-4-hydroxybenzolsulfonsäure, 4-Amino-3-hydroxynaphthalin-1-sulfonsäure, 6-Amino-7-hydroxynaphthalin-2-sulfonsäure, 7-Amino-4-hydroxynaphthalin-2-sulfonsäure, 4-Amino-5-hydroxynaphthalin-2,7-disulfonsäure, 3-Amino-2-naphthoësäure, 3-Aminophthalsäure, 5-Aminoisophthalsäure, 1,3,5-, 1,2,4-Triaminobenzol, 1,2,4,5-Tetraaminobenzol, 2,4,5-Triaminophenol, Pentaaminobenzol, Hexaaminobenzol, 2,4,6-Triaminoresorcin, 4,5-Diaminobrenzcatechin, 4,6-Diaminopyrogallol, 3,5-Diamino-4-hydroxybrenzcatechin, 1,4-Bis-(4'-aminophenyl)-1,4-diazacycloheptan, Bis-(5'-amino-2'-hydroxyphenyl)-methan, aromatische Nitrile, Nitrogruppen-haltige Aminoverbindungen, wie 3-Amino-6-methylamino-2-nitro-pyridin, Pikraminsäure, [8-[(4'-Amino-2'-nitrophenyl)azo]-7-hydroxynaphth-2-yl]-trimethylammoniumchlorid, [8-((4'-Amino-3'-nitrophenyl)azo)-7-hydroxynaphth-2-yl]-trimethylammoniumchlorid (Basic Brown 17), 1-Hydroxy-2-amino-4,6-dinitrobenzol, 1-Amino-2-nitro-4-bis-(2'-hydroxyethyl)-aminobenzol, 1-Amino-2-(2'-hydroxyethyl)-amino-5-nitrobenzol (HC Yellow Nr. 5), 1-Amino-2-nitro-4-(2'-hydroxyethyl)-aminobenzol (HC Red Nr. 7), 2-Chloro-5-nitro-N-hydroxyethyl-1,4-phenylendiamin, 1-(2'-Hydroxyethyl)-amino-2-nitro-4-aminobenzol (HC Red Nr. 3), 4-Amino-3-nitrophenol, 4-Amino-2-nitrophenol, 6-Nitro-o-toluidin, 1-Amino-3-methyl-4-(2'-hydroxyethyl)-amino-6-nitrobenzol (HC Violet Nr. 1), 1-Amino-2-nitro-4-(2',3'-dihydroxypropyl)-amino-5-chlorobenzol (HC Red Nr. 10), 2-(4'-Amino-2'-nitroanilino)-benzoësäure, 6-Nitro-2,5-diaminopyridin, 2-Amino-6-chloro-4-nitrophenol, 1-Amino-2-(3'-

nitrophenylazo)-7-phenylazo-8-naphthol-3,6-disulfonsäure Dinatriumsalz (Acid blue Nr. 29), 1-Amino-2-(2'-hydroxy-4'-nitrophenylazo)-8-naphthol-3,6-disulfonsäure Dinatriumsalz (Palatinchrome green), 1-Amino-2-(3'-chlor-2'-hydroxy-5'-nitrophenylazo)-8-naphthol-3,6-disulfonsäure Dinatriumsalz (Gallion), 4-Amino-4'-nitrostilben-2,2'-disulfonsäure Dinatriumsalz, 2,4-Diamino-3',5'-dinitro-2'-hydroxy-5-methyl-azobenzol (Mordant brown 4), 4'-Amino-4-nitrodiphenylamin-2-sulfonsäure, 4'-Amino-3'-nitrobenzophenon-2-carbonsäure, 1-Amino-4-nitro-2-(2'-nitrobenzylidenamino)-benzol, 2-[2'-(Diethylamino)-ethylamino]-5-nitroanilin, 3-Amino-4-hydroxy-5-nitrobenzolsulfonsäure, 3-Amino-3'-nitrobiphenyl, 3-Amino-4-nitro-acenaphthen, 2-Amino-1-nitronaphthalin, 5-Amino-6-nitrobenzo-1,3-dioxol, Aniline, insbesondere Nitrogruppen-haltige Aniline, wie 4-Nitroanilin, 2-Nitroanilin, 1,4-Diamino-2-nitrobenzol, 1,2-Diamino-4-nitrobenzol, 1-Amino-2-methyl-6-nitrobenzol, 4-Nitro-1,3-phenylenediamin, 2-Nitro-4-amino-1-(2'-hydroxyethylamino)-benzol, 2-Nitro-1-amino-4-[bis-(2'-hydroxyethyl)-amino]-benzol, 1-Amino-5-chlor-4-(2'-hydroxyethylamino)-2-nitrobenzol, aromatische Aniline bzw. Phenole mit einem weiteren aromatischen Rest, wie sie in der Formel III dargestellt sind



in der

- R¹² für eine Hydroxy- oder eine Aminogruppe, die durch C₁₋₄-Alkyl-, C₁₋₄-Hydroxyalkyl-, C₁₋₄-Alkoxy- oder C₁₋₄-Alkoxy-C₁₋₄-alkylgruppen substituiert sein kann, steht,
- R¹³, R¹⁴, R¹⁵, R¹⁶ und R¹⁷ unabhängig voneinander für ein Wasserstoffatom, eine Hydroxy- oder eine Aminogruppe, die durch C₁₋₄-Alkyl-, C₁₋₄-Hydroxyalkyl-, C₁₋₄-Alkoxy-, C₁₋₄-Aminoalkyl- oder C₁₋₄-Alkoxy-C₁₋₄-alkylgruppen substituiert sein kann, stehen, und
- P für eine direkte Bindung, eine gesättigte oder ungesättigte, ggf. durch Hydroxygruppen substituierte Kohlenstoffkette mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, eine Carbonyl-, Sulfonyl- oder Iminogruppe, ein Sauerstoff- oder Schwefelatom, oder eine Gruppe mit der Formel IV



(IV)

in der

- Q eine direkte Bindung, eine CH₂- oder CHOH-Gruppe bedeutet,
- Q' und Q" unabhängig voneinander für ein Sauerstoffatom, eine NR¹⁸-Gruppe, worin R¹⁸ ein Wasserstoffatom, eine C₁₋₄-Alkyl- oder eine Hydroxy-C₁₋₄-alkylgruppe, wobei auch beide Gruppen zusammen mit dem Restmolekül einen 5-, 6- oder 7-Ring bilden können, bedeutet, die Gruppe O-(CH₂)_p-NH oder NH-(CH₂)_p-O, worin p und p' 2 oder 3 sind, stehen und
 - o eine Zahl von 1 bis 4 bedeutet,

wie beispielsweise 4,4'-Diaminostilben und dessen Hydrochlorid, 4,4'-Diaminostilben-2,2'-disulfonsäure-mono- oder -di-Na-Salz, 4-Amino-4'-dimethylaminostilben und dessen Hydrochlorid, 4,4'-Diaminodiphenylmethan, -sulfid, -sulfoxid, -amin, 4,4'-Diaminodiphenylamin-2-sulfonsäure, 4,4'-Diaminobenzophenon, -diphenylether, 3,3',4,4'-Tetraamino-diphenyl, 3,3',4,4'-Tetraaminobenzophenon, 1,3-Bis-(2',4'-diaminophenoxy)-propan, 1,8-Bis-(2',5'-diaminophenoxy)-3,6-dioxaoctan, 1,3-Bis-(4'-aminophenylamino)propan, -2-propanol, 1,3-Bis-[N-(4'-aminophenyl)-2-hydroxyethylamino]-2-propanol, N,N-Bis-[2-(4'-aminophenoxy)-ethyl]-methylamin, N-Phenyl-1,4-phenylenediamin, 1,4-Bis-(4'-aminophenyl)-1,4-diazacycloheptan.

Die vorgenannten Verbindungen können sowohl in freier Form als auch in Form ihrer physiologisch verträglichen Salze, insbesondere als Salze anorganischer Säuren, wie Salz- oder Schwefelsäure, eingesetzt werden.

Geeignete stickstoffhaltige heterocyclische Verbindungen sind z. B. 2-, 3-, 4-Amino-, 2-Amino-3-hydroxy-, 2,6-Diamino-, 2,5-Diamino-, 2,3-Diamino-, 2-Dimethylamino-5-amino-, 2-Methylamino-3-amino-6-methoxy-, 2,3-Diamino-6-methoxy-, 2,6-Dimethoxy-3,5-diamino-, 2,4,5-Triamino-, 2,6-Dihydroxy-3,4-dimethylpyridin, 2,4-Dihydroxy-5,6-diamino-, 4,5,6-Triamino-, 4-Hydroxy-2,5,6-triamino-, 2-Hydroxy-4,5,6-triamino-, 2,4,5,6-Tetraamino-, 2-Methylamino-4,5,6-triamino-, 2,4-, 4,5-Diamino-, 2-Amino-4-methoxy-6-methyl-pyrimidin, 3,5-Diaminopyrazol, -1,2,4-triazol, 3-Amino-, 3-Amino-5-hydroxypyrazol, 1-Phenyl-, 1-(2'-Hydroxyethyl)-4,5-diaminopyrazol, 1-Phenyl-3-methyl-4,5-diaminopyrazol, 2-, 3-, 8-Aminochinolin, 4-Aminochinaldin, 2-, 6-Aminonicotinsäure, 5-Aminoisochinolin, 5-, 6-Aminoindazol, 5-, 7-Aminobenzimidazol, -benzothiazol, 2,5-Dihydroxy-4-morpholinoanilin sowie Indol- und Indolinderivaten, wie 4-, 5-, 6-, 7-Aminoindol, 5,6-Dihydroxyindol, 5,6-Dihydroxyindolin und 4-Hydroxyindolin. Weiterhin als heterocyclische

Verbindungen können erfindungsgemäß die in der DE-U1-299 08 573 offenbarten Hydroxypyrimidine eingesetzt werden. Die vorgenannten Verbindungen können sowohl in freier Form als auch in Form ihrer physiologisch verträglichen Salze, z. B. als Salze anorganischer Säuren, wie Salz- oder Schwefelsäure, eingesetzt werden.

Geeignete aromatische Hydroxyverbindungen sind z. B. 2-, 4-, 5-Methylresorcin, 2,5-Dimethylresorcin, Resorcin, 3-Methoxyphenol, Brenzkatechin, Hydrochinon, Pyrogallol, Phloroglucin, Hydroxyhydrochinon, 2-, 3-, 4-Methoxy-, 3-Dimethylamino-, 2-(2'-Hydroxyethyl)-, 3,4-Methylendioxyphenol, 2,4-, 3,4-Dihydroxybenzoësäure, -phenylessigsäure, Gallussäure, 2,4,6-Trihydroxybenzoësäure, -acetophenon, 2-, 4-Chlorresorcin, 1-Naphthol, 1,5-, 2,3-, 2,7-Dihydroxynaphthalin, 6-Dimethylamino-4-hydroxy-2-naphthalinsulfosäure, 3,6-Dihydroxy-2,7-naphthalinsulfosäure.

Als Aminosäuren kommen bevorzugt alle natürlich vorkommenden und synthetischen α -Aminosäuren in Frage, z.B. die durch Hydrolyse aus pflanzlichen oder tierischen Proteinen, z.B. Kollagen, Keratin, Casein, Elastin, Sojaprotein, Weizengluten oder Mandelprotein zugänglichen Aminosäuren. Dabei können sowohl sauer als auch alkalisch reagierende Aminosäuren eingesetzt werden. Bevorzugte Aminosäuren sind Arginin, Histidin, Tyrosin, Phenylalanin, DOPA (Dihydroxyphenylalanin), Ornithin, Prolin, Lysin und Tryptophan. Aber auch andere Aminosäuren, wie z.B. 6-Aminocapronsäure und β -Alanin, können eingesetzt werden.

Die Oligopeptide können dabei natürlich vorkommende oder synthetische Oligopeptide, aber auch die in Polypeptid- oder Proteinhydrolysaten enthaltenen Oligopeptide sein, sofern sie über eine für die Anwendung in den erfindungsgemäßen Färbemitteln ausreichende Wasserlöslichkeit verfügen. Als Beispiele sind z.B. Glutathion oder die in den Hydrolysaten von Kollagen, Keratin, Casein, Elastin, Sojaprotein, Weizengluten oder Mandelprotein enthaltenen Oligopeptide zu nennen. Bevorzugt ist dabei die Verwendung gemeinsam mit Verbindungen mit primärer oder sekundärer Aminogruppe oder mit aromatischen Hydroxyverbindungen.

Als CH-acide Verbindungen können beispielhaft genannt werden 1,2,3,3-Tetramethyl-3H-indoliumiodid, 1,2,3,3-Tetramethyl-3H-indolium-p-toluolsulfonat, 1,2,3,3-Tetramethyl-3H-indolium-methansulfonat, 1,3,3-Trimethyl-2-methylenindolin (Fischersche Base), 2,3-Dimethyl-benzothiazoliumiodid, 2,3-Dimethyl-benzothiazolium-p-toluolsulfonat, 1,2-Dime-

thyl-naphtho[1,2-d]thiazolium-p-toluolsulfonat, 1-Ethyl-2-methyl-naphtho[1,2-d]thiazolium-p-toluolsulfonat, Rhodanin, Rhodanin-3-essigsäure, 1-Methyl-2-chinaldinium-iodid, 1-Ethyl-2-chinaldinium-iodid, 1,4-Dimethylchinolinium-iodid, Barbitursäure, Thiobarbitursäure, 1,3-Dimethylthiobarbitursäure, 1,3-Diethylthiobarbitursäure, Oxindol, 3-Indoxylacetat, Cumaranon, 1-Methyl-3-phenyl-2-pyrazolinon, Indan-1,3-dion, Indan-1-on, 1-Dicyanmethylenindan und 1,3-Bis-(dicyanmethylen)-indan.

Beispiele für quartäre Ammoniumsalze sind Tetramethyl-, Tetraethyl-, Tetrapropyl-, Tetrabutyl-, Benzyltrimethylammonium-chlorid, -bromid, -iodid, -hydrogensulfat, -(halb)sulfat sowie Polyquaternium 10.

Die Verbindungen der Komponente B werden besonders bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus N-(2'-Hydroxyethyl)-N-ethyl-, 2-Chlor-p-phenylendiamin, N,N-Bis-(2'-hydroxyethyl)-p-phenylendiamin, 4-Aminophenol, 2-Amino-6-chloro-4-nitrophenol, p-Phenylendiamin, 2-(2',5'-Diaminophenyl)-ethanol, 2,5-Diaminotoluol, 3,4-Methylendioxyanilin, 2-Amino-4-(2'-hydroxyethylamino)-anisol, 2-(2',4'-Diaminophenoxy)-ethanol, 3-Amino-2,4-dichlor-, 2-Methyl-5-amino-, 3-Methyl-4-amino-, 2-Methyl-5-(2'-hydroxyethylamino)-, 2-Methyl-5-amino-4-chlor-, 6-Methyl-3-amino-2-chlor-, 2-Amino-methyl-4-aminophenol, 2-Diethylaminomethyl-4-aminophenol, 2-Dimethylaminomethyl-4-aminophenol, 2,6-Dichlor-4-aminophenol, 2-Hydroxymethyl-4-aminophenol, 3,4-Methylendioxyphenol, 3,4-Diaminobenzoësäure, 2,5-Diamino-, 2-Dimethylamino-5-amino-, 3-Amino-2-methylamino-6-methoxy-, 2,3-Diamino-6-methoxy-, 3,5-Diamino-2,6-dimethoxy-, 2,6-Dihydroxy-3,4-dimethylpyridin, 2-Hydroxy-4,5,6-triami-no-, 4-Hydroxy-2,5,6-triamino-, 2,4,5,6-Tetraamino-, 2-Methylamino-4,5,6-triamino-pyrimidin, 3,5-Diaminopyrazol, 3-Amino-5-hydroxypyrazol, 4,5-Diamino-1-(2'-hydroxyethyl)-pyrazol, 5,6-Dihydroxyindol und 5,6-Dihydroxyindolin, Tetrabutylammoniumbromid, β -Alanin, L-Prolin, L-Lysin, DL-Tyrosin sowie deren mit vorzugsweise anorganischen Säuren gebildeten physiologisch verträglichen Salze.

Die voranstehend genannten Verbindungen der Komponente B können in einer Menge von jeweils 0,03 bis 65 mmol, insbesondere 1 bis 40 mmol, jeweils bezogen auf 100 g des gesamten Färbemittels, eingesetzt werden. Weiterhin kann es erfindungsgemäß besonders bevorzugt sein, die Verbindungen mit den Formeln I, IIa und IIb sowie die Verbindung der Komponente B im molaren Mengenverhältnis von 4 : 1 : 1 bis 1 : 2 : 2, insbesondere etwa 2 : 1 : 1, einzusetzen.

In einer weiteren Ausführungsform kann die Bandbreite des Nuancenbereichs der Ausfärbungen durch die Verwendung von reaktiven Carbonylverbindungen als zusätzliche Komponente C erweitert werden. Beispiele für geeignete reaktive Carbonylverbindungen sind Aldehyde oder cyclische oder nichtcyclische Ketone. Diese Verbindungen können mit den Aminoverbindungen bzw. CH-aciden Verbindungen der Komponente B reagieren. Durch geeignete Kombination der Verbindungen mit der Formel I, der Komponente B und ggf. C lässt sich eine große Vielfalt an Ausfärbungen erhalten. Unter diese Ausführungsform fällt auch die Verwendung von solchen Substanzen, die Reaktionsprodukte von Nitroxanthenderivaten der Formel I mit den genannten Verbindungen der Komponente B und Verbindungen der Komponente C darstellen, als direktziehende Färbemittel.

Zur Erlangung weiterer und intensiverer Ausfärbungen können die erfindungsgemäßen Mittel zusätzlich Farbverstärker enthalten. Die Farbverstärker sind vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Piperidin, Piperidin-2-carbonsäure, Piperidin-3-carbonsäure, Piperidin-4-carbonsäure, Pyridin, 2-Hydroxypyridin, 3-Hydroxypyridin, 4-Hydroxypyridin, Imidazol, 1-Methylimidazol, Histidin, Pyrrolidin, Prolin, Pyrrolidon, Pyrrolidon-5-carbonsäure, Pyrazol, 1,2,4-Triazol, Piperazidin, deren Derivate sowie deren physiologisch verträglichen Salzen.

Die voranstehend genannten Farbverstärker können in einer Menge von jeweils 0,03 bis 65, insbesondere 1 bis 40 mmol, jeweils bezogen auf 100 g des gesamten Färbemittels, eingesetzt werden.

Auf die Anwesenheit von Oxidationsmitteln, z. B. H₂O₂, kann dabei verzichtet werden. Es kann jedoch unter Umständen wünschenswert sein, den erfindungsgemäßen Mitteln zur Erzielung der Nuancen, die heller als die zu färbende keratinhaltige Faser sind, Wasserstoffperoxid oder andere Oxidationsmittel zuzusetzen. Oxidationsmittel werden in der Regel in einer Menge von 0,01 bis 6 Gew.-%, bezogen auf die Anwendungslösung, eingesetzt. Ein für menschliches Haar bevorzugtes Oxidationsmittel ist H₂O₂.

In einer bevorzugten Ausführungsform enthalten die erfindungsgemäßen Färbemittel zur weiteren Modifizierung der Farbnuancen neben den erfindungsgemäß enthaltenen Verbindungen zusätzlich übliche direktziehende Farbstoffe, z. B. aus der Gruppe der Nitro-

phenylen diamine, Nitroaminophenole, Anthrachinone oder Indophenole, wie z. B. die unter den internationalen Bezeichnungen bzw. Handelsnamen HC Yellow 2, HC Yellow 4, HC Yellow 6, Basic Yellow 57, Disperse Orange 3, HC Red BN, Basic Red 76, HC Blue 2, Disperse Blue 3, Basic Blue 99, Disperse Violet 1, Disperse Violet 4, Disperse Black 9, Basic Brown 16 und Basic Brown 17 bekannten Verbindungen sowie 6-Nitro-1,2,3,4-tetrahydrochinoxalin, 4-N-Ethyl-1,4-bis-(2'-hydroxyethylamino)-2-nitrobenzol-hydrochlorid und 1-Methyl-3-nitro-4-(2'-hydroxyethyl)-aminobenzol. Die erfindungsgemäßen Mittel gemäß dieser Ausführungsform enthalten die direktziehenden Farbstoffe bevorzugt in einer Menge von 0,01 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Färbemittel.

Weiterhin können die erfindungsgemäßen Zubereitungen auch in der Natur vorkommende Farbstoffe, wie sie beispielsweise in Henna rot, Henna neutral, Henna schwarz, Kamillenblüte, Sandelholz, schwarzen Tee, Faulbaumrinde, Salbei, Blauholz, Krappwurzel, Catechu, Sedre und Alkannawurzel enthalten sind, enthalten.

Es ist nicht erforderlich, dass die Oxidationsfarbstoffvorprodukte oder die fakultativ enthaltenen direktziehenden Farbstoffe jeweils einheitliche Verbindungen darstellen. Vielmehr können in den erfindungsgemäßen Färbemitteln, bedingt durch die Herstellungsverfahren für die einzelnen Farbstoffe, in untergeordneten Mengen noch weitere Komponenten enthalten sein, soweit diese nicht das Färbeergebnis nachteilig beeinflussen oder aus anderen Gründen, z. B. toxikologischen, ausgeschlossen werden müssen.

Die erfindungsgemäßen Färbemittel ergeben bereits bei physiologisch verträglichen Temperaturen von unter 45°C intensive Färbungen. Sie eignen sich deshalb besonders zum Färben von menschlichen Haaren. Zur Anwendung auf dem menschlichen Haar können die Färbemittel üblicherweise in einen wasserhaltigen kosmetischen Träger eingearbeitet werden. Geeignete wasserhaltige kosmetische Träger sind z. B. Cremes, Emulsionen, Gele oder auch tensidhaltige schäumende Lösungen wie z. B. Shampoos oder andere Zubereitungen, die für die Anwendung auf den keratinhaltigen Fasern geeignet sind. Falls erforderlich ist es auch möglich, die Färbemittel in wasserfreie Träger einzuarbeiten.

Weiterhin können die erfindungsgemäßen Färbermittel alle in solchen Zubereitungen bekannten Wirk-, Zusatz- und Hilfsstoffe enthalten. In vielen Fällen enthalten die Färbermittel mindestens ein Tensid, wobei prinzipiell sowohl anionische als auch zwitterionische, ampholytische, nichtionische und kationische Tenside geeignet sind. In vielen Fällen hat es sich aber als vorteilhaft erwiesen, die Tenside aus anionischen, zwitterionischen oder nichtionischen Tensiden auszuwählen.

Als anionische Tenside eignen sich in erfindungsgemäßen Zubereitungen alle für die Verwendung am menschlichen Körper geeigneten anionischen oberflächenaktiven Stoffe. Diese sind gekennzeichnet durch eine wasserlöslich machende, anionische Gruppe wie z. B. eine Carboxylat-, Sulfat-, Sulfonat- oder Phosphat-Gruppe und eine lipophile Alkylgruppe mit etwa 10 bis 22 C-Atomen. Zusätzlich können im Molekül Glykol- oder Polyglykolether-Gruppen, Ester-, Ether- und Amidgruppen sowie Hydroxylgruppen enthalten sein. Beispiele für geeignete anionische Tenside sind, jeweils in Form der Natrium-, Kalium- und Ammonium- sowie der Mono-, Di- und Trialkanolammoniumsalze mit 2 oder 3 C-Atomen in der Alkanolgruppe,

- lineare Fettsäuren mit 10 bis 22 C-Atomen (Seifen),
- Ethercarbonsäuren der Formel R-O-(CH₂-CH₂O)_x-CH₂-COOH, in der R eine lineare Alkylgruppe mit 10 bis 22 C-Atomen und x = 0 oder 1 bis 16 ist,
- Acylsarcoside mit 10 bis 18 C-Atomen in der Acylgruppe,
- Acyltauride mit 10 bis 18 C-Atomen in der Acylgruppe,
- Acylisethionate mit 10 bis 18 C-Atomen in der Acylgruppe,
- Sulfobernsteinsäuremono- und -dialkylester mit 8 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe und Sulfobernsteinsäuremono-alkyloxyethylester mit 8 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe und 1 bis 6 Oxyethylgruppen,
- lineare Alkansulfonate mit 12 bis 18 C-Atomen,
- lineare Alpha-Olefinsulfonate mit 12 bis 18 C-Atomen,
- Alpha-Sulfofettsäuremethylester von Fettsäuren mit 12 bis 18 C-Atomen,
- Alkylsulfate und Alkylpolyglykolethersulfate der Formel R-O(CH₂-CH₂O)_x-SO₃H, in der R eine bevorzugt lineare Alkylgruppe mit 10 bis 18 C-Atomen und x = 0 oder 1 bis 12 ist,
- Gemische oberflächenaktiver Hydroxysulfonate gemäß DE-A-37 25 030,
- sulfatierte Hydroxyalkylpolyethylen- und/oder Hydroxyalkylenpropylenglykolether gemäß DE-A-37 23 354,

- Sulfonate ungesättigter Fettsäuren mit 12 bis 24 C-Atomen und 1 bis 6 Doppelbindungen gemäß DE-A-39 26 344,
- Ester der Weinsäure und Zitronensäure mit Alkoholen, die Anlagerungsprodukte von etwa 2 bis 15 Molekülen Ethylenoxid und/oder Propylenoxid an Fettalkohole mit 8 bis 22 C-Atomen darstellen.

Bevorzugte anionische Tenside sind Alkylsulfate, Alkylpolyglykolethersulfate und Ethercarbonsäuren mit 10 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe und bis zu 12 Glykolethergruppen im Molekül sowie insbesondere Salze von gesättigten und insbesondere ungesättigten C₆-C₂₂-Carbonsäuren, wie Ölsäure, Stearinsäure, Isostearinsäure und Palmitinsäure.

Als zwitterionische Tenside werden solche oberflächenaktiven Verbindungen bezeichnet, die im Molekül mindestens eine quartäre Ammoniumgruppe und mindestens eine -COO⁽⁻⁾- oder -SO₃⁽⁻⁾-Gruppe tragen. Besonders geeignete zwitterionische Tenside sind die sogenannten Betaine wie die N-Alkyl-N,N-dimethylammonium-glycinate, beispielsweise das Kokosalkyl-dimethylammoniumglycinat, N-Acyl-aminopropyl-N,N-dimethylammoniumglycinate, beispielsweise das Kokosacylaminopropyl-dimethylammoniumglycinat, und 2-Alkyl-3-carboxymethyl-3-hydroxyethyl-imidazoline mit jeweils 8 bis 18 C-Atomen in der Alkyl- oder Acylgruppe sowie das Kokosacylamoethylhydroxyethylcarboxymethylglycinat. Ein bevorzugtes zwitterionisches Tensid ist das unter der CTFA-Bezeichnung Cocamidopropyl Betaine bekannte Fettsäureamid-Derivat.

Unter ampholytischen Tensiden werden solche oberflächenaktiven Verbindungen verstanden, die außer einer C₈₋₁₈-Alkyl- oder -Acylgruppe im Molekül mindestens eine freie Aminogruppe und mindestens eine -COOH- oder -SO₃H-Gruppe enthalten und zur Ausbildung innerer Salze befähigt sind. Beispiele für geeignete ampholytische Tenside sind N-Alkylglycine, N-Alkylpropionsäuren, N-Alkylaminobuttersäuren, N-Alkylinodipropionsäuren, N-Hydroxyethyl-N-alkylamidopropylglycine, N-Alkytaurine, N-Alkylsarcosine, 2-Alkylaminopropionsäuren und Alkylaminoessigsäuren mit jeweils etwa 8 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe. Besonders bevorzugte ampholytische Tenside sind das N-Kokosalkylaminopropionat, das Kokosacylamoethylaminopropionat und das C₁₂₋₁₈-Acylsarcosin.

Nichtionische Tenside enthalten als hydrophile Gruppe z. B. eine Polyolgruppe, eine Polyalkylenglykolethergruppe oder eine Kombination aus Polyol- und Polyglykolethergruppe. Solche Verbindungen sind beispielsweise

- Anlagerungsprodukte von 2 bis 30 Mol Ethylenoxid und/oder 0 bis 5 Mol Propylenoxid an lineare Fettalkohole mit 8 bis 22 C-Atomen, an Fettsäuren mit 12 bis 22 C-Atomen und an Alkylphenole mit 8 bis 15 C-Atomen in der Alkylgruppe,
- C₁₂₋₂₂-Fettsäuremono- und -diester von Anlagerungsprodukten von 1 bis 30 Mol Ethylenoxid an Glycerin,
- C₈₋₂₂-Alkyldimono- und -oligoglycoside und deren ethoxylierte Analoga,
- Anlagerungsprodukte von 5 bis 60 Mol Ethylenoxid an Rizinusöl und gehärtetes Rizinusöl,
- Anlagerungsprodukte von Ethylenoxid an Sorbitanfettsäureester
- Anlagerungsprodukte von Ethylenoxid an Fettsäurealkanolamide.

Beispiele für die in den erfindungsgemäß Haarbehandlungsmitteln verwendbaren kationischen Tenside sind insbesondere quartäre Ammoniumverbindungen. Bevorzugt sind Ammoniumhalogenide wie Alkyltrimethylammoniumchloride, Dialkyldimethylammoniumchloride und Trialkylmethylammoniumchloride, z. B. Cetyltrimethylammoniumchlorid, Stearyltrimethylammoniumchlorid, Distearyldimethylammoniumchlorid, Lauryldimethylammoniumchlorid, Lauryldimethylbenzylammoniumchlorid und Tricetylmethylammoniumchlorid. Weitere erfindungsgemäß verwendbare kationische Tenside stellen die quaternisierten Proteinhydrolysate dar.

Erfindungsgemäß ebenfalls geeignet sind kationische Silikonöle wie beispielsweise die im Handel erhältlichen Produkte Q2-7224 (Hersteller: Dow Corning; ein stabilisiertes Trimethylsilylamodimethicon), Dow Corning 929 Emulsion (enthaltend ein hydroxyl-amino-modifiziertes Silicon, das auch als Amodimethicone bezeichnet wird), SM-2059 (Hersteller: General Electric), SLM-55067 (Hersteller: Wacker) sowie Abil®-Quat 3270 und 3272 (Hersteller: Th. Goldschmidt; diquaternäre Polydimethylsiloxane, Quaternium-80).

Alkylamidoamine, insbesondere Fettsäureamidoamine wie das unter der Bezeichnung Tego Amid®S 18 erhältliche Stearylaminopropyldimethylamin, zeichnen sich neben einer guten konditionierenden Wirkung speziell durch ihre gute biologische Abbaubarkeit aus.

Ebenfalls sehr gut biologisch abbaubar sind quaternäre Esterverbindungen, sogenannte "Esterquats", wie die unter dem Warenzeichen Stepantex® vertriebenen Methylhydroxyalkyldialkoxylalkylammoniummethosulfate.

Ein Beispiel für ein als kationisches Tensid einsetzbares quaternäres Zuckerderivat stellt das Handelsprodukt Glucquat®100 dar, gemäß CTFA-Nomenklatur ein "Lauryl Methyl Gluceth-10 Hydroxypropyl Dimonium Chloride".

Bei den als Tenside eingesetzten Verbindungen mit Alkylgruppen kann es sich jeweils um einheitliche Substanzen handeln. Es ist jedoch in der Regel bevorzugt, bei der Herstellung dieser Stoffe von nativen pflanzlichen oder tierischen Rohstoffen auszugehen, so dass man Substanzgemische mit unterschiedlichen, vom jeweiligen Rohstoff abhängigen Alkylkettenlängen erhält.

Bei den Tensiden, die Anlagerungsprodukte von Ethylen- und/oder Propylenoxid an Fettalkohole oder Derivate dieser Anlagerungsprodukte darstellen, können sowohl Produkte mit einer "normalen" Homologenverteilung als auch solche mit einer eingeengten Homologenverteilung verwendet werden. Unter "normaler" Homologenverteilung werden dabei Mischungen von Homologen verstanden, die man bei der Umsetzung von Fettalkohol und Alkylenoxid unter Verwendung von Alkalimetallen, Alkalimetallhydroxiden oder Alkalimetallalkoholaten als Katalysatoren erhält. Eingeengte Homologenverteilungen werden dagegen erhalten, wenn beispielsweise Hydrotalcite, Erdalkalimetallsalze von Ethercarbonsäuren, Erdalkalimetalloxide, -hydroxide oder -alkoholate als Katalysatoren verwendet werden. Die Verwendung von Produkten mit eingeengter Homologenverteilung kann bevorzugt sein.

Weitere Wirk-, Hilfs- und Zusatzstoffe sind beispielsweise

- nichtionische Polymere wie beispielsweise Vinylpyrrolidon/Vinylacrylat-Copolymere, Polyvinylpyrrolidon und Vinylpyrrolidon/Vinylacetat-Copolymere und Polysiloxane,
- kationische Polymere wie quaternisierte Celluloseether, Polysiloxane mit quaternären Gruppen, Dimethyldiallylammoniumchlorid-Polymeren, Acrylamid-Dimethyldiallyl-ammoniumchlorid-Copolymere, mit Diethylsulfat quaternierte Dimethylaminoethyl-methacrylat-Vinylpyrrolidon-Copolymere, Vinylpyrrolidon-Imidazoliummethochlorid-Copolymere und quaternierter Polyvinylalkohol,

- zwitterionische und amphotere Polymere wie beispielsweise Acrylamidopropyl-trimethylammoniumchlorid/Acrylat-Copolymere und Octylacrylamid/Methylmethacrylat/tert.-Butylaminoethylmethacrylat/2-Hydroxypropylmethacrylat-Copolymere,
- anionische Polymere wie beispielsweise Polyacrylsäuren, vernetzte Polyacrylsäuren, Vinylacetat/Crotonsäure-Copolymere, Vinylpyrrolidon/Vinylacrylat-Copolymere, Vinylacetat/Butylmaleat/Isobornylacrylat-Copolymere, Methylvinylether/Maleinsäure-anhydrid-Copolymere und Acrylsäure/Ethylacrylat/N-tert.-Butylacrylamid-Terpolymeren,
- Verdickungsmittel wie Agar-Agar, Guar-Gum, Alginat, Xanthan-Gum, Gummi arabicum, Karaya-Gummi, Johanniskernmehl, Leinsamengummen, Dextrane, Celulose-Derivate, z. B. Methylcellulose, Hydroxalkylcellulose und Carboxymethylcelulose, Stärke-Faktionen und Derivate wie Amylose, Amylopektin und Dextrine, Tone wie z. B. Bentonit oder vollsynthetische Hydrokolloide wie z. B. Polyvinylalkohol,
- Strukturanten wie Glucose und Maleinsäure,
- haarkonditionierende Verbindungen wie Phospholipide, beispielsweise Sojalecithin, Ei-Lecitin und Kephaline, sowie Silikonöle,
- Proteinhydrolylate, insbesondere Elastin-, Kollagen-, Keratin-, Milcheiweiß-, Soja-protein- und Weizenproteinhydrolylate, deren Kondensationsprodukte mit Fettsäuren sowie quaternisierte Proteinhydrolylate,
- Parfümöle, Dimethylisosorbid und Cyclodextrine,
- Lösungsvermittler wie Ethanol, Isopropanol, Ethylenglykol, Propylenglykol, Glycerin und Diethylenglykol,
- Antischuppenwirkstoffe wie Piroctone Olamine und Zink Omadine,
- weitere Substanzen zur Einstellung des pH-Wertes,
- Wirkstoffe wie Panthenol, Pantothensäure, Allantoin, Pyrrolidoncarbonsäuren und deren Salze, Pflanzenextrakte und Vitamine,
- Cholesterin,
- Lichtschutzmittel,
- Konsistenzgeber wie Zuckerester, Polyolester oder Polyolalkylether,
- Fette und Wachse wie Walrat, Bienenwachs, Montanwachs, Paraffine, Fettalkohole und Fettsäureester,
- Fettsäurealkanolamide,
- Komplexbildner wie EDTA, NTA und Phosphonsäuren,

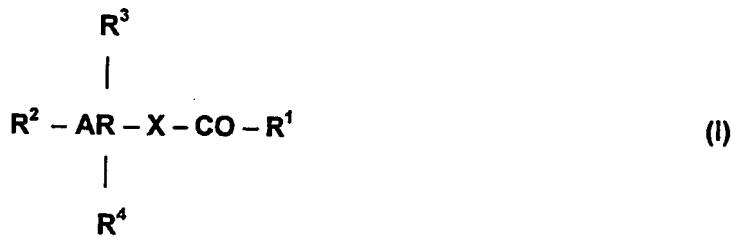
- Quell- und Penetrationsstoffe wie Glycerin, Propylenglykolmonoethylether, Carbonate, Hydrogencarbonate, Guanidine, Harnstoffe sowie primäre, sekundäre und tertiäre Phosphate, Imidazole, Tannine, Pyrrol,
- Trübungsmittel wie Latex,
- Perlglanzmittel wie Ethylenglykolmono- und -distearat,
- Treibmittel wie Propan-Butan-Gemische, N₂O, Dimethylether, CO₂ und Luft sowie
- Antioxidantien.

Die Bestandteile des wasserhaltigen Trägers werden zur Herstellung der erfindungsgemäßen Färbemittel in für diesen Zweck üblichen Mengen eingesetzt; z. B. werden Emulgiermittel in Konzentrationen von 0,5 bis 30 Gew.-% und Verdickungsmittel in Konzentrationen von 0,1 bis 25 Gew.-% des gesamten Färbemittels eingesetzt.

Für das Färbeergebnis kann es vorteilhaft sein, den Färbemitteln Ammonium- oder Metallsalze zuzugeben. Geeignete Metallsalze sind z. B. Formiate, Carbonate, Halogenide, Sulfate, Butyrate, Valeriate, Capronate, Acetate, Lactate, Glykolate, Tartrate, Citrate, Gluconate, Propionate, Phosphate und Phosphonate von Alkalimetallen, wie Kalium, Natrium oder Lithium, Erdalkalimetallen, wie Magnesium, Calcium, Strontium oder Barium, oder von Aluminium, Mangan, Eisen, Kobalt, Kupfer oder Zink, wobei Natriumacetat, Lithiumbromid, Calciumbromid, Calciumgluconat, Zinkchlorid, Zinksulfat, Magnesiumchlorid, Magnesiumsulfat, Ammoniumcarbonat, -chlorid und -acetat bevorzugt sind. Diese Salze sind vorzugsweise in einer Menge von 0,03 bis 65 mmol, insbesondere von 1 bis 40, mmol bezogen auf 100 g des gesamten Färbemittels, enthalten.

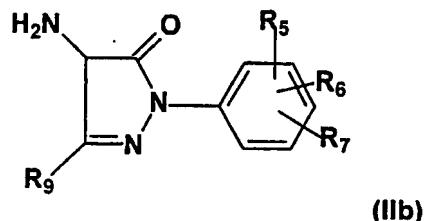
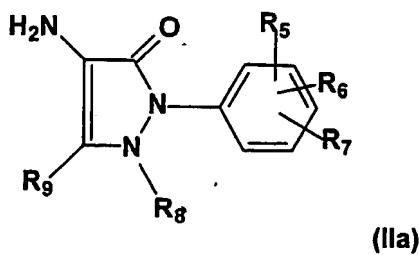
Der pH-Wert der gebrauchsfertigen Färbezubereitungen liegt üblicherweise zwischen 2 und 11, vorzugsweise zwischen 5 und 10.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung betrifft die Verwendung einer Kombination aus aromatischen oder heteroaromatischen Aldehyden und/oder Ketonen der Formel I oder physiologisch verträglichen Salzen davon,



in der AR, R¹, R², R³, R⁴ und X wie oben definiert sind,
und

mindestens einem 4-Aminopyrazolin-5-on mit der Formel (IIa) oder (IIb) oder deren physiologisch verträgliche Salze,

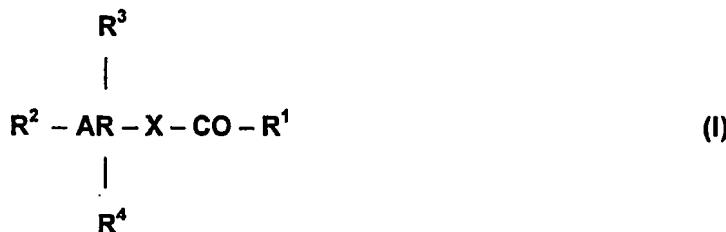


in denen R⁵, R⁶, R⁷, R⁸ und R⁹ wie oben definiert sind,

als färbende Komponenten in Oxidationshaarfarbstoffen.

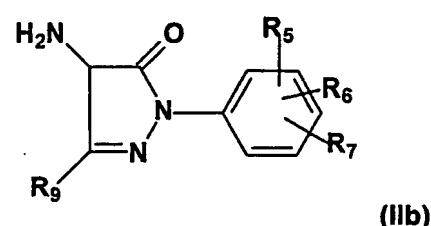
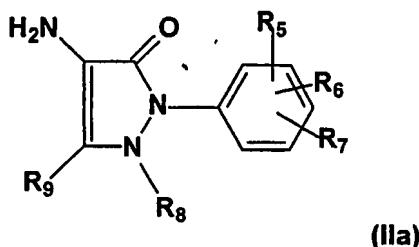
Noch ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung betrifft ein Verfahren zum Färben von keratinhaltigen Fasern, insbesondere menschlichen Haaren, worin ein Färbemittel, enthaltend

A1) mindestens ein aromatisches oder heteroaromatisches Aldehyd und/oder Keton mit der Formel I oder physiologisch verträgliche Salze davon,



in der AR, R¹, R², R³, R⁴ und X wie oben definiert sind, und

A2) mindestens ein 4-Aminopyrazolin-5-on mit der Formel (IIa) oder (IIb) oder deren physiologisch verträgliche Salze,



in der R⁵, R⁶, R⁷, R⁸ und R⁹ wie oben definiert sind, und

B) gegebenenfalls mindestens eine Verbindung mit primärer oder sekundärer Aminogruppe oder Hydroxygruppe, ausgewählt aus primären oder sekundären aliphatischen oder aromatischen Aminen, stickstoffhaltigen heterocyclischen Verbindungen, aromatischen Hydroxyverbindungen, Aminosäuren, aus 2 bis 9 Aminosäuren aufgebauten Oligopeptiden und/oder mindestens eine CH-acide Verbindung oder quartäre Ammoniumverbindung,

sowie übliche kosmetische Inhaltsstoffe, auf die keratinhaltigen Fasern aufgebracht, einige Zeit, üblicherweise ca. 30 Minuten, auf der Faser belassen und anschließend wieder ausgespült oder mit einem Shampoo ausgewaschen wird.

Die Kombination aromatischen oder heteroaromatischen Aldehyden und/oder Ketonen der Formel I und 4-Aminopyrazolin-5-onen der Formel IIa bzw. IIb und die Verbindungen

der Komponente B können entweder gleichzeitig auf das Haar aufgebracht werden oder aber auch nacheinander, wobei es unerheblich ist, welche der Komponenten zuerst aufgetragen wird. Die fakultativ enthaltenen Ammonium- oder Metallsalze können dabei den Verbindungen mit der Formel I, IIa oder IIb oder den Verbindungen der Komponente B zugesetzt werden. Zwischen dem Auftragen der einzelnen Komponenten können bis zu 30 Minuten Zeitabstand liegen. Auch eine Vorbehandlung der Fasern mit der Salzlösung ist möglich.

Die aromatischen oder heteroaromatischen Aldehyde und/oder Ketone mit der Formel I, die 4-Aminopyrazolin-5-one mit der Formel IIa bzw. IIb und die Verbindungen der Komponente B können entweder getrennt oder zusammen gelagert werden, entweder in einer flüssigen bis pastösen Zubereitung (wässrig oder wasserfrei) oder als trockenes Pulver. Werden die Komponenten in einer flüssigen Zubereitung zusammen gelagert, so sollte diese zur Verminderung einer Reaktion der Komponenten weitgehend wasserfrei sein. Bei der getrennten Lagerung werden die reaktiven Komponenten erst unmittelbar vor der Anwendung miteinander innig vermischt. Bei der trockenen Lagerung wird vor der Anwendung üblicherweise eine definierte Menge warmen (30 bis 80°C) Wassers hinzugefügt und eine homogene Mischung hergestellt.

Beispiele**Herstellung einer Färbelösung**

Es wurde je eine Aufschämmung von 5 mmol des Aldehyd oder Ketons der Formel I, 5 mmol des 4-Aminopyrazolin-5-ons der Formel II, 5 mmol Natriumacetat, 5 mmol Piperidin und einen Tropfen einer 20-%igen Fettalkylethersulfat-Lösung in 50 ml Wasser bei 50°C hergestellt. Die Aufschämmungen wurden nach Abkühlen auf 30°C miteinander vermischt und mit verdünnter NaOH oder Salzsäure auf einen pH-Wert von 6 eingestellt.

In diese Färbemischung wurde bei 30°C 30 Minuten lang eine Strähne zu 90% ergrauen, nicht vorbehandelten Menschenhaares eingebracht. Die Strähne wurde dann 30 Sek. mit lauwarmem Wasser gespült, mit warmer Luft (30 bis 40°C) getrocknet und anschließend ausgekämmt.

Die jeweiligen Farbnuancen und Farbtiefen sind in der nachfolgenden Tabelle 1 wiedergegeben.

Die Farbtiefe wurde dabei nach folgender Skala bewertet:

- : keine oder eine sehr blassen Ausfärbung
- (+) : schwache Intensität
- + : mittlere Intensität
- +(+) : mittlere bis starke Intensität
- ++ : starke Intensität
- ++(+) : starke bis sehr starke Intensität
- +++ : sehr starke Intensität

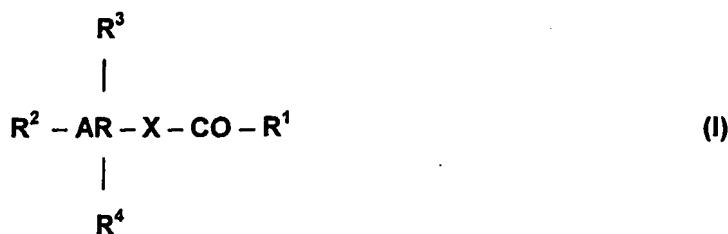
Tabelle 1

Ausfärbungen mit einer Kombination aus aromatischen oder heteroaromatischen Aldehyden und/oder Ketonen und 4-Aminopyrazolin-5-onen

Aldehyd oder Keton der Formel I	4-Aminopyrazolin-5-on der Formel II	Farbe	Int.
4-Formyl-1-methylpyridinium- benzosulfonat	4-Aminoantipyrin	goldgelb	++(+)
4-Formyl-1-methylchinolinium- p-toluolsulfonat-	4-Aminoantipyrin	orangerot	++(+)
Coniferylaldehyd	4-Aminoantipyrin	hellorangegelb	+
4-Dimethylaminobenzaldehyd	4-Aminoantipyrin	hellgelb	+
Isatin	4-Aminoantipyrin	orange	++(+)

Patentansprüche

1. Mittel zum Färben von keratinhaltigen Fasern, insbesondere menschlichen Haaren, enthaltend mindestens ein aromatisches oder heteroaromatisches Aldehyd und/oder Keton mit der Formel I oder physiologisch verträgliche Salze davon,



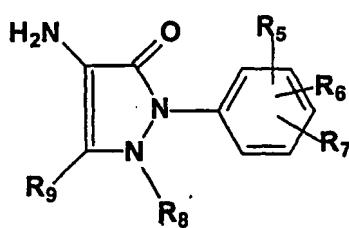
wobei

- AR steht für Benzol, Naphthalin, Pyridin, Pyrimidin, Pyrazin, Pyrazidin, Carbazol, Pyrrol, Pyrazol, Furan, Thiophen, 1,2,3-Triazin, 1,3,5-Triazin, Chinolin, Isochinolin, Indol, Indolin, Indolizin, Indan, Imidazol, 1,2,4-Triazol, 1,2,3-Triazol, Tetrazol, Benzimidazol, 1,3-Thiazol, Benzothiazol, Indazol, Benzoxazol, Chinoxalin, Chinazolin, Chinolizin, Cinnolin, Acridin, Julolidin, Acenaphthen, Fluoren, Biphenyl, Diphenylmethan, Benzophenon, Diphenylether, Azobenzol, Chromon, Cumarin, Diphenylamin, Stilben, wobei die N-Heteroaromatene auch quaterniert sein können,
- R¹ steht für ein Wasserstoffatom, eine C₁-C₄-Alkyl-, C₁-C₅-Acyl-, C₂-C₄-Alkenyl-, C₁-C₄-Perfluoralkyl-, eine ggf. substituierte Aryl- oder Heteroarylgruppe,
- R², R³ und R⁴ stehen unabhängig voneinander für ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine C₁-C₄-Alkyl-, C₁-C₄-Alkoxy-, C₁-C₄-Aminoalkyl-, C₁-C₄-Hydroxyalkylgruppe, eine C₁-C₄-Acylgruppe, eine Carboxy-, Carboxylato-, Sulfo-, Sulfato-, C₂-C₆-Alkenyl-, Aryl-, eine Aryl-C₁-C₄-alkylgruppe, eine Hydroxy-, Nitro-, Pyrrolidino-, Morpholino-, Piperidino-, Amino- bzw. Ammonio- oder 1-Imidazol(in)ogruppe, wobei die letzten drei Gruppen mit C₁-C₄-Alkyl-, C₁-C₄-Carboxyalkyl-, C₁-C₄-Hydroxyalkyl-, C₂-C₄-Alkenylgruppen, mit ggf. substituierten Benzylgruppen, mit Sulfo-(C₁-C₄)-alkyl- oder Heterozyklus-(C₁-C₄)-alkylgruppen substituiert sein können, durch C₁-C₄-Alkyl-, C₂-C₆-Alkenyl- oder C₁-C₄-Hydroxyalkoxygruppen substituiert sein können, wobei auch zwei der Reste aus R², R³, R⁴ und -X-CO-R¹ einen ankondensierten gegebenenfalls substituierten 5-, 6- oder 7-Ring, der ebenfalls einen ankondensierten aromatischen Ring tragen kann, bilden können, wobei das System AR in Abhängigkeit von der

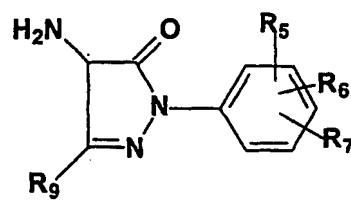
Größe des Ringes weitere Substituenten tragen kann, die unabhängig voneinander für die gleichen Gruppen stehen können wie R², R³ und R⁴,

- X steht für eine direkte Bindung, eine Carbonyl-, eine Carboxy-(C₁-C₄)-alkylen-, eine gegebenenfalls substituierte C₂-C₆-Alkenylen-, C₄-C₆-Alkadienylen-, Furylen-, Thienylen-, Arylen-, Vinylenarylen-, Vinylenfurylen-, Vinylenthienylengruppe, wobei X zusammen mit der CO-R¹-Gruppe auch einen gegebenenfalls substituierten 5-, 6- oder 7-Ring bilden kann,

sowie mindestens ein 4-Aminopyrazolin-5-on mit der Formel (IIa) oder (IIb) oder deren physiologisch verträgliche Salze,



(IIa)



(IIb)

in denen

- R⁵, R⁶ und R⁷ stehen unabhängig voneinander für ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine C₁-C₄-Alkyl-, C₁-C₄-Alkoxy- oder C₁-C₄-Hydroxyalkoxygruppe, eine Hydroxy-, Carboxy-, Carboxylato-, C₁-C₄-Alkoxy carbonyl-, gegebenenfalls substituierte Carbamoyl-, Sulfo-, Sulfato-, Sulfamoylgruppe oder Aminogruppe, die durch C₁-C₄-Alkyl- oder Hydroxyalkylgruppen substituiert sein kann,
- R⁸ und R⁹ stehen unabhängig voneinander für ein Wasserstoffatom, eine Hydroxy-, Amino-, C₁-C₄-Alkyl-, C₁-C₄-Alkoxy-, Carbamoyl-, Carboxyl-, C₁-C₄-Alkoxy carbonyl-, Aryl-, Aryl-C₁-C₄-alkyl- oder Heteroarylgruppe.

2. Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als Verbindungen mit der Formel I

Acetophenon, Propiophenon, 2-Hydroxyacetophenon, 3-Hydroxyacetophenon, 4-Hydroxyacetophenon, 2-Hydroxypropiophenon, 3-Hydroxypropiophenon, 4-Hydroxypropiophenon, 2-Hydroxybutyrophenon, 3-Hydroxybutyrophenon, 4-Hydroxybutyrophenon, 2,4-Dihydroxyacetophenon, 2,5-Dihydroxyacetophenon, 2,6-Dihydroxyacetophenon, 2,3,4-Trihydroxyacetophenon, 3,4,5-Trihydroxyacetophenon, 2,4,6-Trihydroxyacetophenon, 2,4,6-

Trimethoxyacetophenon, 3,4,5-Trimethoxyacetophenon, 3,4,5-Trimethoxyacetophenon-diethylketal, 4-Hydroxy-3-methoxy-acetophenon, 3,5-Dimethoxy-4-hydroxyacetophenon, 4-Aminoacetophenon, 4-Dimethylaminoacetophenon, 4-Morpholinoacetophenon, 4-Piperidinoacetophenon, 4-Imidazolinoacetophenon, 2-Hydroxy-5-brom-acetophenon, 4-Hydroxy-3-nitroacetophenon, Acetophenon-2-carbonsäure, Acetophenon-4-carbonsäure, Benzophenon, 4-Hydroxybenzophenon, 2-Aminobenzophenon, 4,4'-Dihydroxybenzophenon, 2,4-Dihydroxy-benzophenon, 2,4,4'-Trihydroxybenzophenon, 2,3,4-Trihydroxybenzophenon, 2-Hydroxy-1-acetonaphthon, 1-Hydroxy-2-acetonaphthon, Chromon, Chromon-2-carbonsäure, Flavon, 3-Hydroxyflavon, 3,5,7-Trihydroxyflavon, 4',5,7-Trihydroxyflavon, 5,6,7-Trihydroxyflavon, Quercetin, 1-Indanon, 9-Fluorenon, 3-Hydroxyfluorenon, Anthron, 1,8-Dihydroxyanthron,
Salicylaldehyd, Vanillin, Coniferylaldehyd, 2,4-Dihydroxybenzaldehyd, 4-Dimethylaminobenzaldehyd, 4-Diethylaminobenzaldehyd, 4-Dimethylamino-2-hydroxybenzaldehyd, 4-Pyrrolidinobenzaldehyd, 4-Morpholinobenzaldehyd, 4-Piperidinobenzaldehyd, 4-Dimethylaminoacetophenon, 4-Hydroxynaphthaldehyd, 4-Dimethylaminonaphthaldehyd, 4-Dimethylaminobenzylidenaceton, 4-Dimethylaminozimtaldehyd, 2-Dimethylaminobenzaldehyd, 2-Chlor-4-dimethylaminobenzaldehyd, 4-Dimethylamino-2-methylbenzaldehyd, 4-Diethylamino-zimtaldehyd, 4-Dibutylaminobenzaldehyd, 4-Diphenylaminobenzaldehyd, 2,3,6,7-Tetrahydro-1H,5H-benzo[ij]chinolizin-9-carboxaldehyd, 4-Dimethylamino-2-methoxybenzaldehyd, 2,3,6,7-Tetrahydro-8-hydroxy-1H,5H-benzo[ij]chinolizin-9-carboxaldehyd, 4-(1-Imidazolyl)-benzaldehyd, 2-Morpholinobenzaldehyd, Indol-3-carboxaldehyd, 1-Methylindol-3-carboxaldehyd, N-Ethylcarbazol-3-aldehyd, 2-Formylmethylen-1,3,3-trimethylindolin (Fischers Aldehyd oder Tribasen Aldehyd),
2-Indolaldehyd, 3-Indolaldehyd, 1-Methylindol-3-aldehyd, 2-Methylindol-3-aldehyd, 1-Acetylindol-3-aldehyd, 3-Acetylindol, 1-Methyl-3-acetylindol, 2-(1',3',3'-Trimethyl-2'-indolinyliden)-acetaldehyd, 1-Methylpyrrol-2-aldehyd, 1-Methyl-2-acetylpyrrol, 4-Pyridinaldehyd, 2-Pyridinaldehyd, 3-Pyridinaldehyd, 4-Acetylpyridin, 2-Acetylpyridin, 3-Acetylpyridin, Pyridoxal, Chinolin-3-aldehyd, Chinolin-4-aldehyd, Antipyrin-4-aldehyd, Furfural, 5-Nitrofurfural, 2-Thenoyl-trifluor-aceton, Chromon-3-aldehyd, 3-(5'-Nitro-2'-furyl)-acrolein, 3-(2'-Furyl)-acrolein und Imidazol-2-aldehyd, 1,3-Diacetylbenzol, 1,4-Diacetylbenzol, 1,3,5-Triacetylbenzol, 2-Benzoyl-acetophenon, 2-(4'-Methoxybenzoyl)-acetophenon, 2-(2'-Furoyl)-acetophenon, 2-(2'-Pyridoyl)-acetophenon und 2-(3'-Pyridoyl)-acetophenon,

Benzylidenacetone, 4-Hydroxybenzylidenacetone, 2-Hydroxybenzylidenacetone, 4-Methoxybenzylidenacetone, 4-Hydroxy-3-methoxybenzylidenacetone, 4-Dimethylaminobenzylidenacetone, 3,4-Methylendioxybenzylidenacetone, 4-Pyrrolidinobenzylidenacetone, 4-Piperidinobenzylidenacetone, 4-Morpholinobenzylidenacetone, 4-Diethylaminobenzylidenacetone, 3-Benzyliden-2,4-pentandion, 3-(4'-Hydroxybenzyliden)-2,4-pentandion, 3-(4'-Dimethylaminobenzyliden)-2,4-pentandion, 2-Benzylidencyclohexanon, 2-(4'-Hydroxybenzyliden)-cyclohexanon, 2-(4'-Dimethylaminobenzyliden)-cyclohexanon, 3-Benzyliden-1,3-cyclohexandion, 3-(4'-Hydroxybenzyliden)-1,3-cyclohexandion, 3-(4'-Dimethylaminobenzyliden)-1,3-cyclohexandion, 3-Benzyliden-5,5-dimethyl-1,3-cyclohexandion, 3-(4'-Hydroxybenzyliden)-5,5-dimethyl-1,3-cyclohexandion, 3-(4'-Dimethylaminobenzyliden)-5,5-dimethyl-1,3-cyclohexandion, 2-Benzylidencyclopentanon, 2-(4'-Hydroxybenzyliden)-cyclopentanon, 2-(4'-Dimethylaminobenzyliden)-cyclopentanon, 4-Dimethylaminophenylpenta-2,4-dienal, 4-Diethylaminophenylpenta-2,4-dienal, 4-Methoxyphenylpenta-2,4-dienal, 3,4-Dimethoxyphenylpenta-2,4-dienal, 2,4-Dimethoxyphenylpenta-2,4-dienal, 4-Piperidinophenylpenta-2,4-dienal, 4-Morpholinophenylpenta-2,4-dienal, 4-Pyrrolidinophenylpenta-2,4-dienal, 4-Dimethylaminophenylhexa-2,4-dien-2-on, 4-Diethylaminophenylhexa-2,4-dien-2-on, 4-Methoxyphenylhexa-2,4-dien-2-on, 3,4-Dimethoxyphenylhexa-2,4-dien-2-on, 2,4-Dimethoxyphenylhexa-2,4-dien-2-on, 4-Piperidinophenylhexa-2,4-dien-2-on, 4-Morpholinophenylhexa-2,4-dien-2-on, 4-Pyrrolidinophenylhexa-2,4-dien-2-on, 4-Dimethylamino-1-naphthylpenta-2,4-dienal, 2-Nitrobenzaldehyd, 3-Nitrobenzaldehyd, 4-Nitrobenzaldehyd, 4-Methyl-3-nitrobenzaldehyd, 3-Hydroxy-4-nitrobenzaldehyd, 4-Hydroxy-3-nitrobenzaldehyd, 5-Hydroxy-2-nitrobenzaldehyd, 2-Hydroxy-5-nitrobenzaldehyd, 2-Hydroxy-3-nitrobenzaldehyd, 2-Fluor-3-nitrobenzaldehyd, 3-Methoxy-2-nitrobenzaldehyd, 4-Chlor-3-nitrobenzaldehyd, 2-Chlor-6-nitrobenzaldehyd, 5-Chlor-2-nitrobenzaldehyd, 4-Chlor-2-nitrobenzaldehyd, 2,4-Benzaldehyd, 2,6-Dinitrobenzaldehyd, 2-Hydroxy-3-methoxy-5-nitrobenzaldehyd, 4,5-Dimethoxy-2-nitrobenzaldehyd, 6-Nitropiperonal, 2-Nitropiperonal, 5-Nitrovanillin, 2,5-Dinitrosalicylaldehyd, 5-Brom-3-nitrosalicylaldehyd, 3-Nitro-4-formylbenzolsulfonsäure, 4-Nitro-1-naphthaldehyd, 2-Nitrozimtaldehyd, 3-Nitrozimtaldehyd, 4-Nitrozimtaldehyd, 9-Methyl-3-carbazolaldehyd, 9-Ethyl-3-carbazolaldehyd, 3-Acetylcarbazol, 3,6-Diacetyl-9-

ethylcarbazol-, 3-Acetyl-9-methylcarbazol-, 1,4-Dimethyl-3-carbazolaldehyd-, 1,4,9-Trimethyl-3-carbazoladehyd,
4-Triethylammoniobenzaldehyd-, 4-Benzylidemethylammoniobenzaldehyd-, 4-Tri-methylammoniozimtaldehyd-, 4-Trimethylammonionaphthaldehyd-, 2-Methoxy-4-trimethylammoniobenzaldehyd-, 4-Acetylphenyl-trimethylammonium-, 4-(N,N-Diethyl-methylammonio)-benzaldehyd-, 4-Benzoylphenyl-trimethylammonium-, N-(4'-Benzoyl-phenyl)-N,N-diethylmethylammonium-, N-(4'-Formyl-phenyl-N-methylpyrrolidinium-, N-(4'-Formylphenyl-N-methylpiperidinium-, N-(4'-Formylphenyl-N-methylmorpholinium-, N-(4'-Acetylphenyl-N-methylmorpholinium-, N-(4'-Benzoylphenyl-N-methylmorpholinium-, 3-Formyl-N-ethyl-N-methylcarbazolium-, 1-(4'-Acetylphenyl)-3-methylimidazolium-, 1-(4'-Acetylphenyl)-3-methyl-2-imidazolinium-, 1-(4'-Benzoylphenyl)-3-methylimidazolium-, 5-Acetyl-1,3-diethyl-2-methylbenzimidazolium-, 5-Trimethylammonio-1-indanon-halogenid, -benzolsulfonat, -p-toluolsulfonat, -C₁-C₄-Alkansulfonat, -C₁-C₄-alkylsulfat, -trifluormethansulfonat, -perchlorat, -sulfat, -hydrogensulfat, -tetrafluoroborat, -phosphat, -hexafluorophosphat oder -tetrachlorozinkat,
4-Formyl-1-methylpyridinium-, 2-Formyl-1-methylpyridinium-, 4-Formyl-1-ethylpyridinium-, 2-Formyl-1-ethylpyridinium-, 4-Formyl-1-benzylpyridinium-, 2-Formyl-1-benzylpyridinium-, 4-Formyl-1,2-dimethylpyridinium-, 4-Formyl-1,3-dimethylpyridinium-, 4-Formyl-1-methylchinolinium-, 2-Formyl-1-methylchinolinium-, 4-Acetyl-1-methylpyridinium-, 2-Acetyl-1-methylpyridinium-, 4-Acetyl-1-methylchinolinium-, 5-Formyl-1-methylchinolinium-, 6-Formyl-1-methylchinolinium-, 7-Formyl-1-methylchinolinium-, 8-Formyl-1-methylchinolinium, 5-Formyl-1-ethylchinolinium-, 6-Formyl-1-ethylchinolinium-, 7-Formyl-1-ethylchinolinium-, 8-Formyl-1-benzylchinolinium-, 5-Formyl-1-allylchinolinium-, 6-Formyl-1-allylchinolinium-, 7-Formyl-1-allylchinolinium- und 8-Formyl-1-allylchinolinium-, 5-Acetyl-1-methylchinolinium-, 6-Acetyl-1-methylchinolinium-, 7-Acetyl-1-methylchinolinium-, 8-Acetyl-1-methylchinolinium, 5-Acetyl-1-ethylchinolinium-, 6-Acetyl-1-ethylchinolinium-, 7-Acetyl-1-ethylchinolinium-, 8-Acetyl-1-ethylchinolinium, 5-Acetyl-1-benzylchinolinium-, 6-Acetyl-1-benzylchinolinium-, 7-Acetyl-1-benzylchinolinium-, 8-Acetyl-1-benzylchinolinium, 5-Acetyl-1-allylchinolinium-, 6-Acetyl-1-allylchinolinium-, 7-Acetyl-1-allylchinolinium- und 8-Acetyl-1-allylchinolinium, 9-Formyl-10-methylacridinium-, 4-(2'-Formylviny)-1-methylpyridinium-, 1,3-Dimethyl-2-(4'-formylphenyl)-benzimidazolinium-, 1,3-

Dimethyl-2-(4'-formylphenyl)-imidazolinium-, 2-(4'-Formylphenyl)-3-methylbenzothiazolium-, 2-(4'-Acetylphenyl)-3-methylbenzothiazolium-, 2-(4'-Formyl-phenyl)-3-methylbenzoxazolium-, 2-(5'-Formyl-2'-furyl)-3-methylbenzothiazolium-, 2-(5'-Formyl-2'-furyl)-3-methylbenzothiazolium-, 2-(5'-Formyl-2'-thienyl)-3-methylbenzothiazolium-, 2-(3'-Formylphenyl)-3-methylbenzothiazolium-, 2-(4'-Formyl-1-naphthyl)-3-methylbenzothiazolium-, 5-Chlor-2-(4'-formylphenyl)-3-methylbenzothiazolium-, 2-(4'-Formylphenyl)-3,5-dimethylbenzothiazolium-, 1-Methyl-2-[2-(4'-formylphenyl)-ethenyl]-pyridinium-, 1-Methyl-4-[2-(4'-acetylphenyl)-ethenyl]-pyridinium-, 1-Benzyl-4-[2-(4'-formylphenyl)-ethenyl]-pyridinium, 1-Methyl-4-[2-(4'-formylphenyl)-ethenyl]-pyridinium-, 1-Methyl-2-[2-(4'-formylphenyl)-ethenyl]-chinolinium, 1-Methyl-2-[2-(4'-formylphenyl)-ethenyl]-chinolinium-, 1-Methyl-2-[2-(5'-formyl-2'-furyl)-ethenyl]-chinolinium-, 1-Methyl-2-[2-(5'-formyl-2'-thienyl)-ethenyl]-chinolinium-, 1-Methyl-2-[2-(4'-formylphenyl)-ethenyl]-benzothiazolinium-, 1,3-Dimethyl-2-[2-(4'-formylphenyl)-ethenyl]-benzimidazolinium-, 1,3-Dimethyl-2-[2-(4'-formylphenyl)-ethenyl]-imidazolinium-, 1-Methyl-5-oxo-indeno[1,2-b]pyridinium- (4-Methyl-4-azonio-9-fluorenon-), 1-Ethyl-5-oxo-indeno[1,2-b]pyridinium- (4-Ethyl-4-azonio-9-fluorenon-), 1-Benzyl-5-oxo-indeno[1,2-b]pyridinium- (4-Benzyl-4-azonio-9-fluorenon-), 2-Methyl-5-oxo-indeno[1,2-c]pyridinium-, 2-Methyl-9-oxo-indeno[2,1-c]pyridinium-, 1-Methyl-9-oxo-indeno[2,1-b]pyridinium-benzolsulfonat, -p-toluolsulfonat, -methansulfonat, -perchlorat, -sulfat, -chlorid, -bromid, -iodid, -tetrachlorozinkat, -methylsulfat-, trifluormethansulfonat, -tetrafluoroborat,
Isatin, 1-Methyl-isatin, 1-Allyl-isatin, 1-Hydroxymethyl-isatin, 5-Chlor-isatin, 5-Methoxy-isatin, 5-Nitroisatin, 6-Nitro-isatin, 5-Sulfo-isatin, 5-Carboxy-isatin, Chinisatin, 1-Methylchinisatin,
Acenaphthenchinon, Benzil, 2,2'-Furil, 2,2'-Pyridil, 4,4'-Pyridil, Salicil, Anisil, sowie beliebige Gemische der voranstehenden eingesetzt werden.

3. Mittel nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass als Verbindungen mit der Formel IIa bzw. IIb

4-Amino-2,3-dimethyl-1-phenyl-3-pyrazolin-5-on (4-Aminoantipyrin), 4-Amino-2,3-dimethyl-1-(4'-chlorphenyl)-3-pyrazolin-5-on, 4-Amino-2,3-dimethyl-1-(2'-chlorphenyl)-3-pyrazolin-5-on, 4-Amino-2,3-dimethyl-1-(4'-fluorphenyl)-3-pyrazolin-5-on, 4-Amino-2,3-dimethyl-1-(4'-methoxyphenyl)-3-pyrazolin-5-on, 4-Amino-2,3-dimethyl-1-(p-tolyl)-3-pyrazolin-5-on, 4-Amino-2-ethyl-3-methyl-1-phenyl-3-pyrazolin-5-on, 4-

Amino-2,3-dimethyl-1-(2',4'-dichlorphenyl)-3-pyrazolin-5-on, 4-Amino-1,2-diphenyl-3-hydroxy-3-pyrazolin-5-on, 4-Amino-1,2-bis-(4'-chlorphenyl)-3-hydroxy-3-pyrazolin-5-on, 4-Amino-3-methyl-1-phenyl-2-pyrazolin-5-on, 4-Amino-3-methyl-1-(4'-sulfophenyl)-2-pyrazolin-5-on, 4-Amino-3-methyl-1-(4'-methoxyphenyl)-2-pyrazolin-5-on, 4-Amino-3-methyl-1-(4'-chlorphenyl)-2-pyrazolin-5-on, 4-Amino-3-methyl-1-(3'-chlorphenyl)-2-pyrazolin-5-on, 4-Amino-3-carbamoyl-1-phenyl-2-pyrazolin-5-on, 4-Amino-3-carboxy-1-phenyl-2-pyrazolin-5-on, 4-Amino-3-ethoxycarbonyl-1-phenyl-2-pyrazolin-5-on, 4-Amino-1-phenyl-2-pyrazolin-5-on, 4-Amino-1-(4'-chlorphenyl)-2-pyrazolin-5-on, 4-Amino-1-(4'-fluorophenyl)-2-pyrazolin-5-on, 4-Amino-1-(4'-chlorphenyl)-2-pyrazolin-5-on, 4-Amino-1-(4'-methoxyphenyl)-2-pyrazolin-5-on, 4-Amino-1-(4'-carboxyphenyl)-2-pyrazolin-5-on sowie ihre hautverträglichen Säureadditionsprodukte eingesetzt werden.

4. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die aromatischen oder heteroaromatischen Aldehyde und/oder Ketone der Formel I und die 4-Aminopyrazolin-5-one der Formel IIa bzw. IIb jeweils in einer Menge von 0,03 bis 65 mmol, insbesondere von 1 bis 40 mmol, bezogen auf 100 g des gesamten Färbemittels, enthalten sind.
5. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass es zusätzlich mindestens eine Verbindung mit primärer oder sekundärer Aminogruppe oder Hydroxygruppe, ausgewählt aus primären oder sekundären aromatischen Aminen, stickstoffhaltigen heterocyclischen Verbindungen und aromatischen Hydroxyverbindungen, Aminosäuren, aus 2 bis 9 Aminosäuren aufgebauten Oligopeptiden und/oder mindestens eine CH-acide Verbindung oder und quartäre Ammoniumverbindung enthält.
6. Mittel nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass die weitere Verbindung ausgewählt ist aus primären oder sekundären Aminen aus der Gruppe, bestehend aus N-(2'-Hydroxyethyl)-N-ethyl-, N-(2'-Methoxyethyl)-, 2,3-, 2,4-, 2,5-Dichlor-p-phenylen diamin, 2-Chlor-p-phenylen diamin, N,N-Bis-(2'-hydroxyethyl)-p-phenylen diamin, 2,5-Dihydroxy-4-morpholinoanilin-dihydrobromid, 2-, 3-, 4-Aminophenol, o-, m-, p-Phenylen diamin, 2,4-Diaminophenoxyethanol, 2-(2',5'-Diaminophenyl)-ethanol, 2,5-Diaminotoluol, -phenol, -phenethol, 4-Methylamino-, 3-Amino-4-(2'-hydroxyethoxy)-

, 3,4-Methylendiamino-, 3,4-Methylendioxyanilin, 3-Amino-2,4-dichlor-, 4-Methylamino-, 2-Methyl-5-amino-, 3-Methyl-4-amino-, 2-Methyl-5-(2'-hydroxyethylamino)-, 2-Methyl-5-amino-4-chlor-, 6-Methyl-3-amino-2-chlor-, 5-(2'-Hydroxyethylamino)-4-methoxy-2-methyl-, 4-Amino-2-aminomethyl-phenol, 2-Hydroxymethyl-4-aminophenol, 2-Diethylaminomethyl-4-aminophenol, 2-Dimethylaminomethyl-4-aminophenol, 2,6-Dichlor-4-aminophenol, 1,3-Diamino-2,4-dimethoxybenzol, 2-, 3-, 4-Aminobenzoësäure, -phenylessigsäure, 2,3-, 2,4-, 2,5-, 3,4-, 3,5-Diaminobenzoësäure, 4-, 5-Aminosalicylsäure, 3-Amino-4-hydroxy-, 4-Amino-3-hydroxy-benzoësäure, 2-, 3-, 4-Aminobenzolsulfonsäure, 3-Amino-4-hydroxybenzolsulfonsäure, 4-Amino-3-hydroxynaphthalin-sulfonsäure, 6-Amino-7-hydroxynaphthalin-2-sulfonsäure, 7-Amino-4-hydroxynaphthalin-2-sulfonsäure, 4-Amino-5-hydroxynaphthalin-2,7-disulfonsäure, 3-Amino-2-naphthoësäure, 3-Amino-phthalsäure, 5-Aminoisophthalsäure, 1,3,5-, 1,2,4-Triaminobenzol, 1,2,4,5-Tetraaminobenzol-tetrahydrochlorid, 2,4,5-Triaminophenol-trihydrochlorid, Pentaaminobenzol-pentahydrochlorid, Hexaaminobenzol-hexahydrochlorid, 2,4,6-Triaminoresorcin-trihydrochlorid, 4,5-Diaminobrenzcatechinsulfat, 4,6-Diaminopyrogallol-dihydrochlorid, 3,5-Diamino-4-hydroxybrenzcatechin-sulfat, aromatische Nitrile, Nitrogruppen-haltige Aminoverbindungen, wie 3-Amino-6-methylamino-2-nitro-pyridin, Pikraminsäure, [8-[(4'-Amino-2'-nitrophenyl)azo]-7-hydroxy-naphth-2-yl]-trimethylammoniumchlorid, [8-((4'-Amino-3'-nitrophenyl)azo)-7-hydroxy-naphth-2-yl]-trimethylammoniumchlorid (Basic Brown 17), 1-Hydroxy-2-amino-4,6-dinitrobenzol, 1-Amino-2-nitro-4-bis-(2'-hydroxyethyl)-aminobenzol, 1-Amino-2-(2'-hydroxyethyl)-amino-5-nitrobenzol (HC Yellow Nr. 5), 1-Amino-2-nitro-4-(2'-hydroxyethyl)-aminobenzol (HC Red Nr. 7), 2-Chloro-5-nitro-N-hydroxyethyl-1,4-phenylenediamin, 1-(2'-Hydroxyethyl)-amino-2-nitro-4-aminobenzol (HC Red Nr. 3), 4-Amino-3-nitrophenol, 4-Amino-2-nitrophenol, 6-Nitro-o-toluidin, 1-Amino-3-methyl-4-(2'-hydroxyethyl)-amino-6-nitrobenzol (HC Violet Nr. 1), 1-Amino-2-nitro-4-(2',3'-dihydroxypropyl)-amino-5-chlorobenzol an (HC Red Nr. 10), 2-(4'-Amino-2'-nitroanilino)-benzoësäure, 6-Nitro-2,5-diaminopyridin, 2-Amino-6-chloro-4-nitrophenol, 1-Amino-2-(3'-nitrophenylazo)-7-phenylazo-8-naphthol-3,6-disulfonsäure Dinatriumsalz (Acid blue Nr. 29), 1-Amino-2-(2'-hydroxy-4'-nitrophenylazo)-8-naphthol-3,6-disulfonsäure Dinatriumsalz (Palatinchrome green), 1-Amino-2-(3'-chlor-2'-hydroxy-5'-nitrophenylazo)-8-naphthol-3,6-disulfonsäure Dinatriumsalz (Gallion), 4-Amino-4'-nitrostilben-2,2'-disulfonsäure, Dinatriumsalz, 2,4-Diamino-3',5'-dinitro-2'-hydroxy-5-methyl-azobenzol (Mordant brown 4), 4'-

Amino-4-nitrodiphenylamin-2-sulfonsäure, 4'-Amino-3'-nitrobenzophenon-2-carbonsäure, 1-Amino-4-nitro-2-(2'-nitrobenzylidenamino)-benzol, 2-[2'-(Diethylamino)-ethylamino]-5-nitroanilin, 3-Amino-4-hydroxy-5-nitrobenzolsulfonsäure (Hydrat), 3-Amino-3'-nitrobiphenyl, 3-Amino-4-nitro-acenaphthen, 2-Amino-1-nitronaphthalin, 5-Amino-6-nitrobenzo-1,3-dioxol, Aniline, insbesondere Nitrogruppen-haltige Aniline, wie 4-Nitroanilin, 2-Nitroanilin, 1,4-Diamino-2-nitrobenzol, 1,2-Diamino-4-nitrobenzol, 1-Amino-2-methyl-6-nitrobenzol, 4-Nitro-1,3-phenylenediamin, 2-Nitro-4-amino-1-(2'-hydroxyethylamino)-benzol, 2-Nitro-1-amino-4-[bis-(2'-hydroxyethyl)-amino]-benzol, 4-Amino-2-nitrodiphenylamin-2'-carbonsäure, 1-Amino-5-chlor-4-(2'-hydroxyethylamino)-2-nitrobenzol, Aniline, insbesondere Nitrogruppen-haltige Aniline, wie 4-Nitroanilin, 2-Nitroanilin, 1,4-Diamino-2-nitrobenzol, 1,2-Diamino-4-nitrobenzol, 1-Amino-2-methyl-6-nitrobenzol, 4-Nitro-1,3-phenylenediamin, 2-Nitro-4-amino-1-(2'-hydroxyethylamino)-benzol, 2-Nitro-1-amino-4-[bis-(2'-hydroxyethyl)-amino]-benzol, 4-Amino-2-nitrodiphenylamin-2'-carbonsäure, 1-Amino-5-chlor-4-(2'-hydroxyethylamino)-2-nitrobenzol, aromatische Aniline bzw. Phenole mit einem weiteren aromatischen Rest wie 4,4'-Diaminostilben-dihydrochlorid, 4,4'-Diaminostilben-2,2'-disulfonsäure Na-Salz, 4,4'-Diaminodiphenylmethan, -sulfid, -sulfoxid, -amin, 4,4'-Diaminodiphenylamin-2-sulfonsäure, 4,4'-Diaminobenzophenon, -diphenylether, 3,3',4,4'-Tetraaminodiphenyl-tetrahydrochlorid, 3,3',4,4'-Tetraaminobenzophenon, 1,3-Bis-(2',4'-diaminophenoxy)-propan-tetrahydrochlorid, 1,8-Bis-(2',5'-diaminophenoxy)-3,6-dioxaoctan-tetrahydrochlorid, 1,3-Bis-(4'-aminophenylamino)-propan, -2-propanol, 1,3-Bis-[N-(4'-aminophenyl)-2-hydroxyethylamino]-2-propanol, N,N-Bis-[2-(4'-aminophenoxy)-ethyl]methylamin-trihydrochlorid, stickstoffhaltigen heterocyclischen Verbindungen ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus 2-, 3-, 4-Amino-, 2-Amino-3-hydroxy-, 2,6-Diamino-, 2,5-Diamino-, 2,3-Diamino-, 2-Dimethylamino-5-amino-, 3-Amino-2-methylamino-6-methoxy-, 2,3-Diamino-6-methoxy-, 3,5-Diamino-2,6-dimethoxy-, 2,4,5-Triamino-, 2,6-Dihydroxy-3,4-dimethylpyridin, 4,5,6-Triamino-, 2-Hydroxy-4,5,6-triamino-, 4-Hydroxy-2,5,6-triamino-, 2,4,5,6-Tetraamino-, 2-Methylamino-4,5,6-triamino-, 2,4-, 4,5-Diamino-, 2-Amino-4-methoxy-6-methyl-pyrimidin, 2,3,4-Trimethylpyrrol, 2,4-Dimethyl-3-ethyl-pyrrol, 3,5-Diaminopyrazol, -1,2,4-triazol, 3-Amino-, 3-Amino-5-hydroxypyrazol, 2,3-, 8-Aminochinolin, 4-Amino-chinaldin, 2-, 6-Aminonicotinsäure, 5-Aminoisochinolin, 5-, 6-Aminoindazol, 5-, 7-Aminobenzimidazol, -benzothiazol, 2,5-Dihydroxy-4-morpholinoanilin sowie Indol- und Indolinderivaten, wie 4-, 5-, 6-, 7-Aminoindol, 4-, 5-, 6-, 7-Hydroxyindol, 5,6-Dihydroxyindol, 5,6-Dihydroxyindolin, 4-Hydroxyindolin

und Hydroxypyrimidinderivate, sowie jeweils aus den mit vorzugsweise anorganischen Säuren gebildeten physiologisch verträglichen Salzen dieser Verbindungen,

aromatischen Hydroxyverbindungen ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus 2-, 4-, 5-Methylresorcin, 2,5-Dimethylresorcin, Resorcin, 3-Methoxyphenol, Brenzkatechin, Hydrochinon, Pyrogallol, Phloroglucin, Hydroxyhydrochinon, 2-, 3-, 4-Methoxy-, 3-Dimethylamino-, 2-(2'-Hydroxyethyl)-, 3,4-Methylendioxyphenol, 2,4-, 3,4-Dihydroxybenzoësäure, -phenylessigsäure, Gallussäure, 2,4,6-Trihydroxybenzoësäure, -acetophenon, 2-, 4-Chlorresorcin, 1-Naphthol, 1,5-, 2,3-, 2,7-Dihydroxynaphthalin, 6-Dimethylamino-4-hydroxy-2-naphthalinsulfonsäure, 3,6-Dihydroxy-2,7-naphthalinsulfonsäure,

Aminosäuren ausgewählt aus der Gruppe β -Alanin, Arginin, Histidin, Tyrosin, Phenylalanin, DOPA (Dihydroxyphenylalanin), Ornithin, Lysin, Prolin und Tryptophan,

Oligopeptid ausgewählt aus Glutathion oder die in den Hydrolysaten von Kollagen, Keratin, Casein, Elastin, Sojaprotein, Weizengluten oder Mandelprotein enthaltene Oligopeptide,

CH-aciden Verbindungen ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus 1,2,3,3-Tetramethyl-3H-indolumiodid, 1,2,3,3-Tetramethyl-3H-indolum-p-toluolsulfonat, 1,2,3,3-Tetramethyl-3H-indolum-methansulfonat, 1,3,3-Trimethyl-2-methylenindolin (Fischersche Base), 2,3-Dimethyl-benzothiazolumiodid, 2,3-Dimethyl-benzothiazolum-p-toluolsulfonat, 1,2-Dimethyl-naphtho[1,2-d]thiazolum-p-toluolsulfonat, 1-Ethyl-2-methyl-naphtho[1,2-d]thiazolum-p-toluolsulfonat, Rhodanin, Rhodanin-3-essigsäure, 1-Ethyl-2-chinaldinium-iodid, 1,4-Dimethylchinolinium-iodid, 1-Methyl-2-chinaldinium-iodid, 1,4-Dimethylchinolinium-iodid, Barbitursäure, Thiobarbitursäure, 1,3-Dimethylthiobarbitursäure, 1,3-Diethylthiobarbitursäure, Diethylthiobarbitursäure, Oxindol, 3-Indoxylacetat, Cumaranon, 1-Methyl-3-phenyl-2-pyrazolinon, Indan-1,3-dion, Indan-1-on, 1-Dicyanmethylenindan

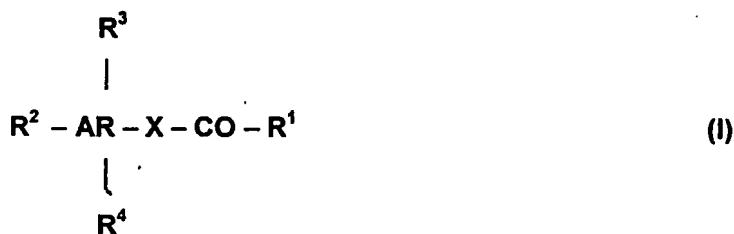
quartären Ammoniumsalzen, wie Tetramethyl-, Tetraethyl-, Tetrapropyl-, Tetrabutyl-, Benzyltrimethylammonium-chlorid, -bromid, -iodid, -hydrogensulfat, -(halb)sulfat sowie Polyquaternium 10.

7. Mittel nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass die weitere Verbindung ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus N-(2'-Hydroxyethyl)-N-ethyl-, 2-Chlor-p-phenyldiamin, N,N-Bis-(2'-hydroxyethyl)-p-phenyldiamin, 4-Aminophenol, 2-

Amino-6-chloro-4-nitrophenol, p-Phenyldiamin, 2-(2',5'-Diaminophenyl)-ethanol, 2,5-Diaminotoluol, 3,4-Methylendioxyanilin, 2-Amino-4-(2'-hydroxyethylamino)-anisol, 2-(2',4'-Diaminophenoxy)-ethanol, 3-Amino-2,4-dichlor-, 2-Methyl-5-amino-, 3-Methyl-4-amino-, 2-Methyl-5-(2'-hydroxyethylamino)-, 2-Methyl-5-amino-4-chlor-, 6-Methyl-3-amino-2-chlor-, 2-Aminomethyl-4-aminophenol, 2-Diethylaminomethyl-4-aminophenol, 2-Dimethylaminomethyl-4-aminophenol, 2,6-Dichlor-4-aminophenol, 2-Hydroxymethyl-4-aminophenol, 3,4-Methylendioxyphenol, 3,4-Diaminobenzoësäure, 2,5-Diamino-, 2-Dimethylamino-5-amino-, 3-Amino-2-methylamino-6-methoxy-, 2,3-Diamino-6-methoxy-, 3,5-Diamino-2,6-dimethoxy-, 2,6-Dihydroxy-3,4-dimethylpyridin, 2-Hydroxy-4,5,6-triami-no-, 4-Hydroxy-2,5,6-triamino-, 2,4,5,6-Tetraamino-, 2-Methylamino-4,5,6-triamino-pyrimidin, 3,5-Diaminopyrazol, 3-Amino-5-hydroxypyrazol, 4,5-Diamino-1-(2-hydroxyethyl)-pyrazol, 5,6-Dihydroxyindol und 5,6-Dihydroxyindolin, Tetrabutylammoniumbromid, β -Alanin, L-Prolin, L-Lysin, DL-Tyrosin sowie jeweils aus den vorzugsweise mit anorganischen Säuren gebildeten physiologisch verträglichen Salzen dieser Verbindungen.

8. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass es Farbverstärker ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Piperidin, Piperidin-2-carbonsäure, Piperidin-3-carbonsäure, Piperidin-4-carbonsäure, Pyridin, 2-Hydroxypyridin, 3-Hydroxypyridin, 4-Hydroxypyridin, Imidazol, 1-Methylimidazol, Histidin, Pyrrolidin, Prolin, Pyrrolidon, Pyrrolidon-5-carbonsäure, Pyrazol, 1,2,4-Triazol, Piperazidin oder deren beliebigen Gemischen enthält.
9. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass es direkt ziehende Farbstoffe aus der Gruppe der Nitrophenyldiamine, Nitroaminophenole, Anthrachinone oder Indophenole vorzugsweise in einer Menge von 0,01 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Färbemittel, enthält.
10. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass Ammonium- oder Metallsalze ausgewählt aus der Gruppe der Formiate, Carbonate, Halogenide, Sulfate, Butyrate, Valeriate, Capronate, Acetate, Lactate, Glykolate, Tartrate, Citrate, Gluconate, Propionate, Phosphate und Phosphonate von Alkalimetallen, wie Kalium, Natrium oder Lithium, Erdalkalimetallen, wie Magnesium, Calcium, Strontium oder Barium, oder von Aluminium, Mangan, Eisen, Kobalt, Kupfer oder Zink, zugegeben werden.

11. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass es Oxi-dationsmittel, insbesondere H₂O₂, in einer Menge von 0,01 bis 6 Gew.-%, bezogen auf die Anwendungslösung, enthält.
12. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass es anio-nische, zwitterionische oder nichtionische Tenside enthält.
13. Verwendung einer Kombination aus mindestens ein aromatisches oder heteroaromatisches Aldehyd und/oder Keton mit der Formel I oder physiologisch verträgliche Salze davon,



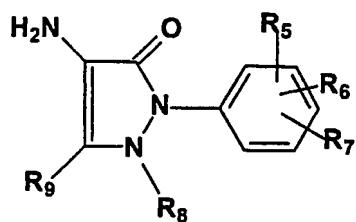
wobei

- AR steht für Benzol, Naphthalin, Pyridin, Pyrimidin, Pyrazin, Pyrazidin, Carbazol, Pyrrol, Pyrazol, Furan, Thiophen, 1,2,3-Triazin, 1,3,5-Triazin, Chinolin, Isochinolin, Indol, Indolin, Indolizin, Indan, Imidazol, 1,2,4-Triazol, 1,2,3-Triazol, Tetrazol, Benzimidazol, 1,3-Thiazol, Benzothiazol, Indazol, Benzoxazol, Chinoxalin, Chinazolin, Chinolizin, Cinnolin, Acridin, Julolidin, Acenaphthen, Fluoren, Biphenyl, Diphenylmethan, Benzophenon, Diphenyl-ether, Azobenzol, Chromon, Cumarin, Diphenylamin, Stilben, wobei die N-Heteroaromataten auch quaterniert sein können,
- R¹ steht für ein Wasserstoffatom, eine C₁-C₄-Alkyl-, C₁-C₅-Acyl-, C₂-C₄-Alkenyl-, C₁-C₄-Perfluoralkyl-, eine ggf. substituierte Aryl- oder Heteroarylgruppe,
- R², R³ und R⁴ stehen unabhängig voneinander für ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine C₁-C₄-Alkyl-, C₁-C₄-Alkoxy-, C₁-C₄-Aminoalkyl-, C₁-C₄-Hydroxyalkylgruppe, eine C₁-C₄-Acylgruppe, eine Carboxy-, Carboxylato-, Sulfo-, Sulfato-, C₂-C₆-Alkenyl-, Aryl-, eine Aryl-C₁-C₄-alkylgruppe, eine Hydroxy-, Nitro-, Pyrrolidino-, Morpholino-, Piperidino-, Amino- bzw. Ammonio- oder 1-Imi-dazol(in)ogruppe, wobei die letzten drei Gruppen mit C₁-C₄-Alkyl-, C₁-C₄-Carboxyalkyl-, C₁-C₄-Hydroxyalkyl-, C₂-C₄-Alkenylgruppen, mit ggf. substituierten

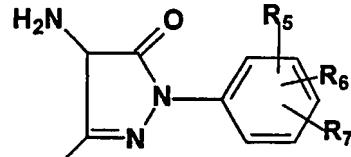
Benzylgruppen, mit Sulfo-(C₁₋₄)-alkyl- oder Heterozyklus-(C₁₋₄)-alkylgruppen substituiert sein können, durch C₁-C₄-Alkyl-, C₂-C₆-Alkenyl- oder C₁-C₄-Hydroxyalkoxygruppen substituiert sein können, wobei auch zwei der Reste aus R², R³, R⁴ und -X-CO-R¹ einen ankondensierten gegebenenfalls substituierten 5-, 6- oder 7-Ring, der ebenfalls einen ankondensierten aromatischen Ring tragen kann, bilden können, wobei das System AR in Abhängigkeit von der Größe des Ringes weitere Substituenten tragen kann, die unabhängig voneinander für die gleichen Gruppen stehen können wie R², R³ und R⁴,

- X steht für eine direkte Bindung, eine Carbonyl-, eine Carboxy-(C₁-C₄)-alkylen-, eine gegebenenfalls substituierte C₂-C₆-Alkenylen-, C₄-C₆-Alkadienylen-, Furylen-, Thienylen-, Arylen-, Vinylenarylen-, Vinylenfurylen-, Vinylenthienylengruppe, wobei X zusammen mit der CO-R¹-Gruppe auch einen gegebenenfalls substituierten 5-, 6- oder 7-Ring bilden kann,

sowie mindestens ein 4-Aminopyrazolin-5-on mit der Formel (IIa) oder (IIb) oder deren physiologisch verträgliche Salze,



(IIa)



(IIb)

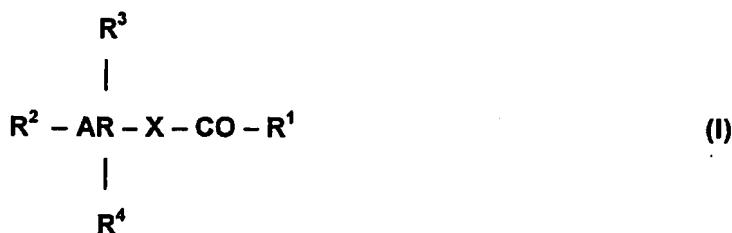
in denen

- R⁵, R⁶ und R⁷ stehen unabhängig voneinander für ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine C₁₋₄-Alkyl-, C₁₋₄-Alkoxy- oder C₁₋₄-Hydroxyalkoxygruppe, eine Hydroxy-, Carboxy-, Carboxylato-, C₁₋₄-Alkoxy carbonyl-, gegebenenfalls substituierte Carbamoyl-, Sulfo-, Sulfato-, Sulfamoylgruppe oder Aminogruppe, die durch C₁₋₄-Alkyl- oder Hydroxyalkylgruppen substituiert sein kann,
- R⁸ und R⁹ stehen unabhängig voneinander für ein Wasserstoffatom, eine Hydroxy-, Amino-, C₁₋₄-Alkyl-, C₁₋₄-Alkoxy-, Carbamoyl-, Carboxyl-, C₁₋₄-Alkoxy carbonyl-, Aryl-, Aryl-C₁₋₄-alkyl- oder Heteroarylgruppe,

als eine färbende Komponente in Oxidationshaarfärbemitteln.

14. Verfahren zum Färben von keratinhaltigen Fasern, insbesondere menschlichen Haaren, worin ein Färbemittel, enthaltend

A1) mindestens ein aromatisches oder heteroaromatisches Aldehyd und/oder Keton mit der Formel I oder physiologisch verträgliche Salze davon,



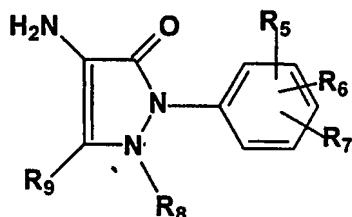
wobei

- AR steht für Benzol, Naphthalin, Pyridin, Pyrimidin, Pyrazin, Pyrazidin, Carbazol, Pyrrol, Pyrazol, Furan, Thiophen, 1,2,3-Triazin, 1,3,5-Triazin, Chinolin, Isochinolin, Indol, Indolin, Indolizin, Indan, Imidazol, 1,2,4-Triazol, 1,2,3-Triazol, Tetrazol, Benzimidazol, 1,3-Thiazol, Benzothiazol, Indazol, Benzoazol, Chinoxalin, Chinazolin, Chinolizin, Cinnolin, Acridin, Julolidin, Acenaphthen, Fluoren, Biphenyl, Diphenylmethan, Benzophenon, Diphenylether, Azobenzol, Chromon, Cumarin, Diphenylamin, Stilben, wobei die N-Heteroaromaten auch quaterniert sein können,
- R¹ steht für ein Wasserstoffatom, eine C₁-C₄-Alkyl-, C₁-C₅-Acyl-, C₂-C₄-Alkenyl-, C₁-C₄-Perfluoralkyl-, eine ggf. substituierte Aryl- oder Heteroarylgruppe,
- R², R³ und R⁴ stehen unabhängig voneinander für ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine C₁-C₄-Alkyl-, C₁-C₄-Alkoxy-, C₁-C₄-Aminoalkyl-, C₁-C₄-Hydroxalkylgruppe, eine C₁-C₄-Acylgruppe, eine Carboxy-, Carboxylato-, Sulfo-, Sulfato-, C₂-C₆-Alkenyl-, Aryl-, eine Aryl-C₁-C₄-alkylgruppe, eine Hydroxy-, Nitro-, Pyrrolidino-, Morpholino-, Piperidino-, Amino- bzw. Ammonio- oder 1-Imidazol(in)ogruppe, wobei die letzten drei Gruppen mit C₁-C₄-Alkyl-, C₁-C₄-Carboxyalkyl-, C₁-C₄-Hydroxalkyl-, C₂-C₆-Alkenylgruppen, mit ggf. substituierten Benzylgruppen, mit Sulfo-(C₁-C₄)-alkyl- oder Heterozyklus-(C₁-C₄)-alkylgruppen substituiert sein können, durch C₁-C₄-Alkyl-, C₂-C₆-Alkenyl- oder C₁-C₄-Hydroxalkoxygruppen substituiert sein können, wobei auch zwei der Reste aus R², R³, R⁴ und -X-CO-R¹ einen ankondensierten gegebenenfalls substituierten 5-, 6- oder 7-Ring, der ebenfalls einen ankondensierten aromatischen Ring tragen kann, bilden können, wobei das

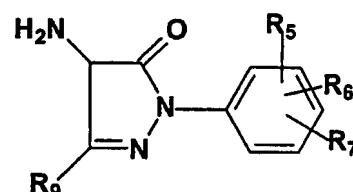
System AR in Abhängigkeit von der Größe des Ringes weitere Substituenten tragen kann, die unabhängig voneinander für die gleichen Gruppen stehen können wie R², R³ und R⁴,

- X steht für eine direkte Bindung, eine Carbonyl-, eine Carboxy-(C₁-C₄)-alkylen-, eine gegebenenfalls substituierte C₂-C₆-Alkenylen-, C₄-C₆-Alkadienylen-, Furylen-, Thienylen-, Arylen-, Vinylenarylen-, Vinylenfurylen-, Vinylenthienylengruppe, wobei X zusammen mit der CO-R¹-Gruppe auch einen gegebenenfalls substituierten 5-, 6- oder 7-Ring bilden kann,

A2) sowie mindestens ein 4-Aminopyrazolin-5-on mit der Formel (IIa) oder (IIb) oder deren physiologisch verträgliche Salze,



(IIa)



(IIb)

in denen

- R⁵, R⁶ und R⁷ stehen unabhängig voneinander für ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine C₁₋₄-Alkyl-, C₁₋₄-Alkoxy- oder C₁₋₄-Hydroxyalkoxygruppe, eine Hydroxy-, Carboxy-, Carboxylato-, C₁₋₄-Alcoxycarbonyl-, gegebenenfalls substituierte Carbamoyl-, Sulfo-, Sulfato-, Sulfamoylgruppe oder Aminogruppe, die durch C₁₋₄-Alkyl- oder Hydroxyalkylgruppen substituiert sein kann,
- R⁸ und R⁹ stehen unabhängig voneinander für ein Wasserstoffatom, eine Hydroxy-, Amino-, C₁₋₄-Alkyl-, C₁₋₄-Alkoxy-, Carbamoyl-, Carboxyl-, C₁₋₄-Alcoxycarbonyl-, Aryl-, Aryl-C₁₋₄-alkyl- oder Heteroarylgruppe und

- B) und gegebenenfalls mindestens eine Verbindung mit primärer oder sekundärer Aminogruppe oder Hydroxygruppe, ausgewählt aus primären oder sekundären aromatischen Aminen, stickstoffhaltigen heterocyclischen Verbindungen und aromatischen Hydroxyverbindungen, Aminosäuren, aus 2 bis 9 Aminosäuren aufgebauten Oligopeptiden und/oder mindestens eine CH-acide Verbindung oder quartäre Ammoniumverbindung,

sowie übliche kosmetische Inhaltsstoffe, auf die keratinhaltigen Fasern aufgebracht, einige Zeit, üblicherweise ca. 30 Minuten, auf der Faser belassen und anschließend wieder ausgespült oder mit einem Shampoo ausgewaschen wird.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/EP 02/10730

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 A61Q5/12 A61K8/49 A61K8/41 A61K8/34

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 A61Q A61K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 01 34106 A (OBERKOBUSCH DORIS ;HENKEL KGAA (DE); HOEFFKES HORST (DE); MOELLER) 17 May 2001 (2001-05-17) page 1, paragraph 1 page 3 -page 5, paragraph 1; table 1 ---	1-14
A	FR 2 018 056 A (THERACHEMIE) 29 May 1970 (1970-05-29) page 1, line 14 - line 36; claims 1-4; example 1 ---	1-14
A	GB 1 213 697 A (THOMPSON W.P. & CO.) 25 November 1970 (1970-11-25) column 1, line 20 -column 2, line 44; table 1 ---	1-14

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority, claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
---	--

31 January 2003

16.12.02

Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel: (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer
---	--------------------

Nopper-Jaunky, A

INTERNATIONAL SEARCH REPORTInternational Application No
PCT/EP 02/10730**C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 951 900 A (SQUIBB BRISTOL MYERS CO) 27 October 1999 (1999-10-27) page 4, line 21 - line 45 examples A-E; table 2 -----	1-14

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No	
PCT/EP 02/10730	

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
WO 0134106	A	17-05-2001		DE 19951134 A1 AU 1025201 A WO 0134106 A1 EP 1235549 A1	26-04-2001 06-06-2001 17-05-2001 04-09-2002
FR 2018056	A	29-05-1970		DE 1792526 A1 FR 2018056 A5	14-10-1971 29-05-1970
GB 1213697	A	25-11-1970		AT 277465 B BE 714405 A CH 502102 A DE 1617893 A1 DK 118476 B ES 353290 A1 FR 1564999 A NL 6804544 A ,B SE 370623 B	29-12-1969 29-10-1968 31-01-1971 03-06-1971 24-08-1970 16-01-1970 25-04-1969 30-10-1968 28-10-1974
EP 0951900	A	27-10-1999		US 6074438 A EP 0951900 A2	13-06-2000 27-10-1999

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP 02/10730

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 7 A61Q5/12 A61K8/49 A61K8/41 A61K8/34

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprästoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 A61Q A61K

Recherchierte aber nicht zum Mindestprästoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie ^a	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 01 34106 A (OBERKOBUSCH DORIS ; HENKEL KGAA (DE); HOEFFKES HORST (DE); MOELLER) 17. Mai 2001 (2001-05-17) Seite 1, Absatz 1 Seite 3 -Seite 5, Absatz 1; Tabelle 1 ---	1-14
A	FR 2 018 056 A (THERACHEMIE) 29. Mai 1970 (1970-05-29) Seite 1, Zeile 14 - Zeile 36; Ansprüche 1-4; Beispiel 1 ---	1-14
A	GB 1 213 697 A (THOMPSON W.P. & CO.) 25. November 1970 (1970-11-25) Spalte 1, Zeile 20 -Spalte 2, Zeile 44; Tabelle 1 ---	1-14
	-/-	

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

^a Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem Internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchebericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem Internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche

Absendedatum des Internationalen Rechercheberichts

31. Januar 2003

16. 12. 02

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchebehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Nopper-Jaunky, A

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 02/10730

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 951 900 A (SQUIBB BRISTOL MYERS CO) 27. Oktober 1999 (1999-10-27) Seite 4, Zeile 21 - Zeile 45 Beispiele A-E; Tabelle 2 -----	1-14

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen:
PCT/EP 02/10730

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
WO 0134106	A	17-05-2001	DE	19951134 A1		26-04-2001
			AU	1025201 A		06-06-2001
			WO	0134106 A1		17-05-2001
			EP	1235549 A1		04-09-2002
FR 2018056	A	29-05-1970	DE	1792526 A1		14-10-1971
			FR	2018056 A5		29-05-1970
GB 1213697	A	25-11-1970	AT	277465 B		29-12-1969
			BE	714405 A		29-10-1968
			CH	502102 A		31-01-1971
			DE	1617893 A1		03-06-1971
			DK	118476 B		24-08-1970
			ES	353290 A1		16-01-1970
			FR	1564999 A		25-04-1969
			NL	6804544 A ,B		30-10-1968
			SE	370623 B		28-10-1974
EP 0951900	A	27-10-1999	US	6074438 A		13-06-2000
			EP	0951900 A2		27-10-1999